

Beitrag zur Kenntnis der Antipyrylmethine

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Peter Ries

aus

Brombach/Baden (Deutschland)

1965

Stuttgart 1966
Paul Jllg Photo-Offsetdruck

Beitrag zur Kenntnis der Antipyrylmethine

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Peter Ries

aus

Brombach/Baden (Deutschland)

Stuttgart 1966

Paul Jllg Photo-Offsetdruck

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftli-
chen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren

Dr. R. Wizinger
und Dr. S. Fallab

Basel, den 1. Juni 1965

Prof. Dr. H. Annaheim
Dekan.



Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Robert Wizinger,

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand,
möchte ich für die zahlreichen wertvollen
Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft
herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis.

1.	Einleitung	Seite 1 - 7
2.	Theoretischer Teil	8 - 60
2.1.	Die Pyrazolone in der Farbenchemie	8 - 14
2.2.	Problemstellung	14 - 15
2.3.	Synthesen	15 - 31
3.	Konstitution und Farbe	32 - 60
4.	Experimenteller Teil	61 - 81
5.	Zusammenfassung	82 - 83
6.	Literaturverzeichnis	84 - 85

1. Einleitung.

1.1. Lichtabsorption und Farbe.

Bei der Lichtabsorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich handelt es sich um eine Eigenschaft, die unmittelbar von der Elektronenstruktur der Molekeln abhängt. Da die in diesem Teil des Spektrums erfolgenden Absorptionen der Moleküle von Elektronenübergängen aus dem Grundzustand in energiereichere Anregungszustände ($\pi - \pi^*$ und $n - \pi^*$ -Übergänge) herrühren, sind die Absorptionswellenzahlen (und damit auch die Absorptionswellenlängen) durch die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Elektronenzuständen der Molekeln bestimmt. Man könnte sie berechnen, wenn die Elektronenstrukturen von Grund- und Anregungszuständen einer theoretischen Behandlung zugänglich wären, was jedoch heute noch nicht möglich ist. So muß sich der Theoretiker mit Näherungsberechnungen, wie es zum Beispiel das Molecular Orbital(MO)-Verfahren(1) bietet, oder mit Ableitungenaus Modellvorstellungen wie zum Beispiel H. Kuhns (2) Elektronengasmodell und seine Analogiebetrachtungen es sind, begnügen. Eine gewisse Vereinfachung ergibt sich dadurch, daß für die Lichtabsorption bei ungesättigten Verbindungen, wie es die organischen Farbstoffe vorstellen, neben den freien Elektronen der Heteroatome vorwiegend die leicht anregbaren π -Elektronen verantwortlich sind. Für die Anregung eines Elektrons ist immer ein bestimmter Energiebetrag ΔE erforderlich, der in Form von Lichtenergie nach der Gleichung

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

aufgenommen wird, wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum,

ν die Frequenz, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge ist. Im Gegensatz zu den Wellenlängen sind die Wellenzahlen den absorbierten Energiebeträgen ΔE direkt proportional. Je 1000 cm⁻¹ entsprechen einer Anregungsenergie von 0,124 eV oder 2,858 kcal/Mol. Der sichtbare Spektralbereich erstreckt sich von 400 mμ = 25.000 cm⁻¹, dem violetten Ende bis zum roten Ende mit einer Wellenlänge von etwa 800 mμ = 12.500 cm⁻¹. Die in diesem Bereich stattfindenden Elektronenübergänge werden also mit Energien zwischen 35 und 70 kcal/Mol angeregt.

Die Breite der Absorptionsbanden hängt damit zusammen, daß jede Elektronenanregung von einer ganzen Reihe verschiedener Rotations- und Schwingungsübergängen begleitet sind. Für die resultierende Absorptionswellenlänge λ gilt also:

$$\lambda = \lambda_{el} \pm \lambda_R \pm \lambda_S$$

wobei λ_R und λ_S die Absorptionswellenlängen der Rotations- und Schwingungsübergänge sind. Einem Elektronenübergang, der bei den Atomen zur Absorption von praktisch monochromatischem Licht führt, das heißt ein Linienspektrum ergibt, entsprechen bei den Molekülen Absorptionsbanden, die ihrerseits wieder aus eng bei einanderliegenden Rotationslinien aufgebaut sind. Diese Feinstruktur ist jedoch nur bei einfacheren, gasförmigen Verbindungen wie z.B. Acetylen und Benzoldampf bei guter spektroskopischer Auflösung zu beobachten.

Die Absorptionsintensität ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektronenübergang erfolgt. Sie wird durch die Extinktion E_λ bei einer bestimmten Wellenlänge λ gemessen. Die Extinktion ist definiert als der dekadische Logarithmus

des Intensitätsverhältnisses von eintretendem (I_0) zu austretendem Licht (I) der Wellenlänge λ und ist nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz proportional der Konzentration c und der durchstrahlten Schichtdicke d

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

Der Proportionalitätsfaktor ist der "molare Extinktionskoeffizient" ϵ_{λ} , eine charakteristische Stoffkonstante. Eine Substanz hat also den molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 1$, wenn sie in der Konzentration 1 Mol/l und bei einer Schichtdicke von 1 cm die Intensität des eingestrahlten Lichtes der Wellenlänge λ auf 1/10 schwächt. Für Absorptionsbanden mit starken Intensitäten, wie sie die Spektren der organischen Farbstoffe zeigen, liegen die Extinktionskoeffizienten in der Größenordnung von 10^4 bis 10^5 . Daneben treten häufig noch Banden auf, deren Extinktionen um mehrere Zehnerpotenzen kleiner sind. Hierhin gehört z.B. die Carbonyl-Vorbande, die der $n - \pi^*$ -Anregung eines einsamen Elektrons des Sauerstoffs zugeordnet wird. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei der Azo-, der Nitroso- und der Thiocarbonylgruppe. Auch hier gibt es neben den intensiven $\pi - \pi^*$ -Absorptionen schwächere Vorbanden, die wahrscheinlich auf die $n - \pi^*$ -Anregung einsamer Elektronen der Heteroatome zurückzuführen sind. Da nun der logarithmische Maßstab schwache Banden neben sehr starken noch deutlich erkennen läßt, ist es praktischer, bei der Aufzeichnung von Spektren $\log E$ anstatt E selbst zu verwenden. Die Absorptionsbanden der gesättigten Kohlenwasserstoffe liegen alle unterhalb einer Grenze von etwa 190 m μ . Ihre Untersuchung erfordert daher den besonders großen apparativen Aufwand der Vakuum-UV-Spektroskopie. Die meisten organischen Verbindungen

hingegen, die ein konjugiertes Mehrfachbindungssystem enthalten, absorbieren im nahen ultravioletten oder sichtbaren Gebiet. Diese Tatsache führte zu der Ansicht, daß die Farbigkeit eine notwendige Folge der Mesomerie sei. Die vorliegenden Betrachtungen berücksichtigen nur die 2-Elektronenmesomerie. Am Benzol, das ein ideales Konjugationssystem ist, sieht man, daß das Vorhandensein von Mesomerie allein noch keine hinreichende Bedingung für Farbigkeit in engerem Sinne ist. Wohl zeigen die Verbindungen mit Resonanzsystemen "Farbe" im weiteren Sinne, als sie alle im UV oberhalb ca. 190 m μ absorbieren. So hat das Benzol drei Banden, die bei ca. 180 m μ , ca. 200 m μ und ca. 250 m μ liegen. Damit aber eine Absorptionsbande ins sichtbare Gebiet des Spektrums vorrückt, und dadurch Farbe im eigentlichen Sinne auftritt, ist es notwendig, daß das Konjugationssystem von bestimmten Gruppen begrenzt wird, die O.N. Witt (3) in Chromophore und Auxochrome einteilte. Diese rein empirischen Erkenntnisse (O.N.Witt kannte noch kein Spektroskop), waren die ersten Regeln zur Behandlung des Problems "Konstitution und Farbe organischer Verbindungen" und sicherlich eine ungeheuerere Leistung für die damalige Zeit, wenn wir bedenken, daß erst rund 10 Jahre zuvor Kekulé seine Benzolformel veröffentlicht hatte. Chromophore (Farbträger) nach O.N. Witt sind die Nitro-, die Nitroso-, die Azo- und die Carbonylgruppe. Später kamen noch die Cyan- und die Azomethingruppe hinzu (4). Im Jahre 1924 erkannte R. Wizinger (5) aufbauend auf Arbeiten von W. Dilthey (6), daß die Reihe der Chromophore zu ergänzen ist durch eine Anzahl einatomiger, positiv geladener Chromophore wie das Carbenium-C-Atom und das Azenium-N-Atom. Allgemein sind Chromophore koordinativ ungesättigte, acidifizierende Gruppen. Auxochrome (Farbver-

stärker) im Sinne von O.N.Witt sind die folgenden Gruppen: die Methoxy-, Hydroxy-, Amino-, Dimethylamino- und die Phenylamino-gruppe. Auch diese Reihe wurde von R.Wizinger ergänzt durch die einatomigen, negativ geladenen Auxochrome, den Carbeniat-Kohlenstoff, den Azeniat-Stickstoff und den Oxeniat-Sauerstoff.

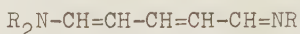
Die Spektren solcher mesomerer Verbindungen mit Chromophoren und Auxochromen zeichnen sich durch relativ hohe Absorptionsintensitäten aus. Nach R.S. Mulliken (7) beruht dies darauf, daß die hohe Polarisierbarkeit der π -Elektronen mesomerer Systeme den Übergang aus unpolaren Grundzuständen in polare (zwitterionische) Anregungszustände besonders begünstigt. Mit solchen Übergängen ist innerhalb der Molekel ein Ladungstransport (charge transfer) zwischen benachbarten Atomen oder sogar über längere Ketten von Atomen hinweg verbunden.

Zeigt das Spektrum einer farbigen Substanz im Sichtbaren nur eine, annähernd symmetrische Bande, so erscheint dem menschlichen Auge die Farbe der Verbindung komplementär zum absorbierten Licht, entsprechend der folgenden Tabelle:

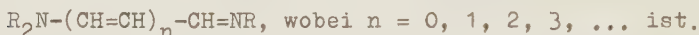
Absorbiertes $\lambda_{\max}$	Licht in mp Farbe	Farbe der Verbindung
400 - 440	violett	gelbgrün
440 - 480	blau	gelb
480 - 490	grünblau	orange
490 - 500	blaugrün	rot
500 - 560	grün	purpur
560 - 580	gelbgrün	violett
580 - 595	gelb	blau
595 - 605	orange	grünblau
605 - 750	rot	blaugrün

Die Änderung der Lichtabsorption im ultraviolettten und sichtbaren Spektralbereich in Abhängigkeit von der Länge des Konjugations-

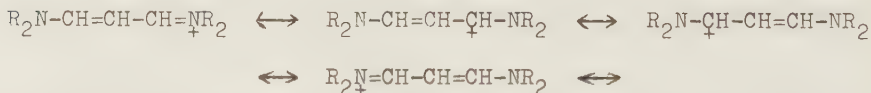
systemswurde zuerst an Beispielen der Polymethinfarbstoffe systematisch untersucht. Polymethinfarbstoffe sind nach der Definition von W.König (8) ionoid aufgebaute Verbindungen, die zwischen zwei Heteroatomen eine ungerade Anzahl von Methingruppen $-\text{CH}=\text{}$ enthalten. Man unterscheidet "basische" und "saure" Polymethinfarbstoffe, da das farbtragende Ion ein Kation oder ein Anion sein kann. Bei den basischen Polymethinfarbstoffen, bei denen die Kettenenden z.B. Stickstoffatome enthalten, sind die Grundkörper vinyloge Verbindungen des Formamidins z.B.



Die gebräuchlichen Schreibweisen sind:



Mit Säuren oder durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden erhält man aus diesen "Anhydrobasen" die eigentlichen Farbsalze, deren Kation wegen der Hybridisierung der möglichen mesomeren Grenzstrukturen ein delokalisiertes π -Elektronensystem mit vollständigem Bindungsausgleich zwischen Doppel- und Einfachbindungen besitzen, was offenbar für die langwellige Lichtabsorption dieser Verbindungen von Bedeutung ist.

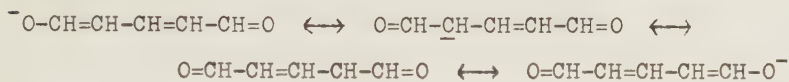


Zu Ionen mit entsprechender, symmetrischer, negativer Ladungsmesomerie kommt man, wenn man z.B. von den Vinylogen der Ameisensäure ausgeht:



Sie gehen in alkalischer Lösung in Anionen über, für die die Meso-^{sind}meriebedingungen ganz analog wie bei den Kationen. Als Beispiel

sei hier das Glutacondialdehydanion mit seinen mesomeren Grenzformen erwähnt, von denen im unangeregten Grundzustand keine real vorliegt, sondern sich ein energieärmster Zwischenzustand einstellt:

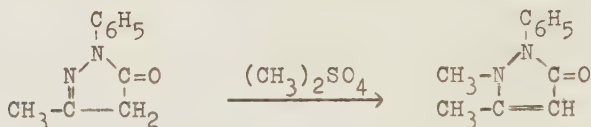


Bei symmetrischen, geladenen Methinen spricht man im allgemeinen von Cyaninen, bei Gelegenheit auch von Oxonolen. Die ungeladenen Methine werden Meőcyanine oder Neutrocyanine genannt, während asymmetrische, geladene Cyanine mit einem heterocyclischen und einem nicht-heterocyclischen Endglied vielfach als Hemicyanine bezeichnet werden. In den folgender Ausführungen werden in erster Linie basische Antipyrylmethine betrachtet neben einigen ungeladenen Antipyryl-merocyaninen.

2. Theoretischer Teil.

2.1. Die Pyrazolone in der Farbenchemie.

Das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5, die Muttersubstanz des Antipyrins, aus dem es durch Methylierung erhalten wird, ist wirtschaftlich das wichtigste Pyrazolon. Neben seiner Bedeutung in



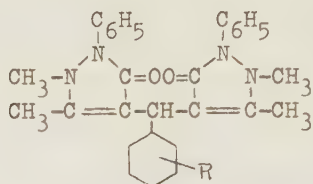
der Arzneimittelsynthese wird es vor allem in größeren Mengen in der Farbenindustrie verwendet (9). Schon 1884 erhielt Ziegler unbeabsichtigt einen gelben Pyrazolonazofarbstoff, das spätere Tartrazin, als er Dioxyweinsäure mit sulfuriertem Phenylhydrazin umsetzte.

Die Reaktionen des Phenylpyrazolons gleichen denen des Acetessigesters, da die 4-Stellung durch die benachbarte Carbonylgruppe stark aktiviert ist. Sie geht leicht Kupplungsreaktionen mit Diazoniumsalzen ein. Phenylmethylpyrazolon und eine Reihe verwandter Verbindungen sind in der Azochemie schon lange als sehr gute Gelbkomponenten bekannt. Mit Aldehyden reagiert das Phenylmethylpyrazolon ebenfalls mit 4-Stellung und man erhält, je nach Wahl der Bedingungen 2:1 oder 1:1 Kondensationsprodukte. Ferner läßt sich Phenylmethylpyrazolon leicht mit aromatischen Nitrosokörpern im Verhältnis 1:1 zu Azomethinfarbstoffen kondensieren. Produkte der gleichen Art lassen sich auch erhalten durch oxydative Kupplung mit Verbindungen vom Typus des p-Aminodimethylanilins. Die 1:1 Produkte sind farbig und dienen zum Teil als Farbstoffe (10). Das Antipyrin wird technisch dargestellt durch

Methylieren von Phenylmethylpyrazolon mit Methylchlorid unter Druck in 80%-igem Methanol. Die freiwerdende Salzsäure wird mit Natriumcarbonat neutralisiert. Die basische Methylierung des Phenylmethylpyrazolons mit Methyljodid in Methanol unter Zusatz von Natriummethylat hingegen ergibt ein Gemisch aller sechs möglichen Methylierungsprodukte. Das Antipyrin wird schon seit dem Ende des letzten Jahrhunderts als Pyreticum verwendet und wird auch heute noch in großen Mengen zu Pharmaka verarbeitet. Neben vielen anderen sei hier nur das 4-Dimethylaminoantipyrin mit dem Markennamen "Pyramidon" erwähnt.

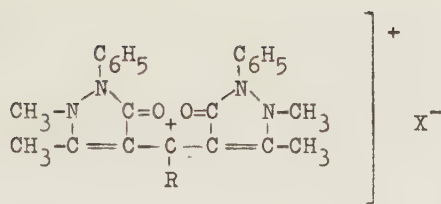
Als Farbstoffkomponente ist das Antipyrin oder 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-5, wie sein chemischer Name ist, in der Industrie wenig bekannt. Bisher ist es noch nicht gelungen, aus Carbonylverbindungen und Antipyrin farbige 1:1 Kondensationsprodukte aufzubauen. Schon 1895 versuchte A. Schuftan (11) aus Aldehyden und Antipyrin 1:1 Kondensationsprodukte zu synthetisieren. Trotz Variation der Versuchsbedingungen blieben seine Versuche in dieser Richtung ohne Erfolg. Er erhielt, wie auch schon L. Knorr (12), farblose Alkyliden- bzw. Arylidenbisantipyrin-Verbindungen. Diese haben den Charakter von Leukokörpern der Diantipyrylmethan-Farbstoffe. Die Oxydation zu den Farbsalzen wurde allerdings weder von A. Schuftan noch von L. Knorr durchgeführt. In neuerer Zeit wurden Aryldiantipyrylmethan-Körper und die daraus durch Oxydation erhältlichen Farbstoffe sehr eingehend von O.F. Ginzburg und seinen Mitarbeitern (13) untersucht. Die Ergebnisse sind unter dem Titel "Farbstoffe mit Antipyrinkernen" im Zhur. Obshechi Khim. = Journal für allgemeine Chemie der USSR während der Jahre 1945 - 1963 in russischer Sprache veröffentlicht. Kur-

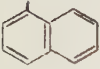
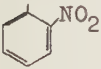
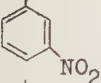
ze Zusammenfassungen sind mit zum Teil einjähriger Verzögerung in den Chemical Abstracts zu finden. O.F. Ginzburg und seine Mitarbeiter kondensierten Antipyrin mit den verschiedensten aromatischen Aldehyden zu Diantipyryl-aryl-methanen.

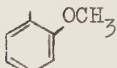
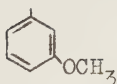
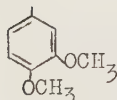
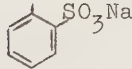
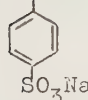


Diese Diantipyrylarylmethan-Körper wurden anschließend mit Salpetersäure , Salpetrigsäure oder Eisen-III-chlorid zu den entsprechenden Farbstoffkationen oxydiert bzw. in die Carbinole übergeführt, die sich wiederum mit Zink und Salzsäure zu den Methankörpern reduzieren ließen. In den Originalarbeiten werden Arbeitsvorschriften, chemische und physikalische Daten wie Absorptionsmaxima, Schmelzpunkte, p,K-Werte und Hydrolysenkonstante angegeben. In den Chemical Abstracts werden die Arbeitsvorschriften sowie ein Teil der Daten kurz referiert. Über die Absorptionsmaxima der so erhaltenen Farbstoffe orientiert die auf der nächsten Seite folgende Zusammenstellung.

Eine Arbeit über Antipyrylazokörper liegt unter dem Titel "Über Metallkomplexe von Antipyrinazokörpern" als Dissertation von V.Albrecht vor (14). Die metallfreien Antipyrinazokörper haben etwa die Farbtöne wie die entsprechenden Kupplungsprodukte von diazotiertem Anilin. Ausgehend von theoretischen Betrachtungen über die Komplexbildung beim Antipyrin werden in der Dissertation von V.Albrecht aus Antipyrindiazoniumsalz komplexbildende Azokörper aufgebaut und deren Kupfer-, Nickel- und

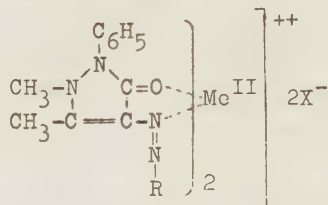


R =	λ_{max} in mμ
	480
	470
	490
	490
	500
	520
	550
	560
	486

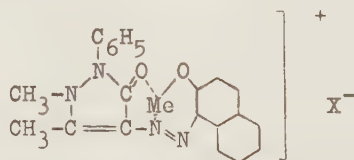
R =	λ_{max} in mμ
	495
	485
	490
	490
	500
	490
	495

Chromkomplexe näher untersucht:

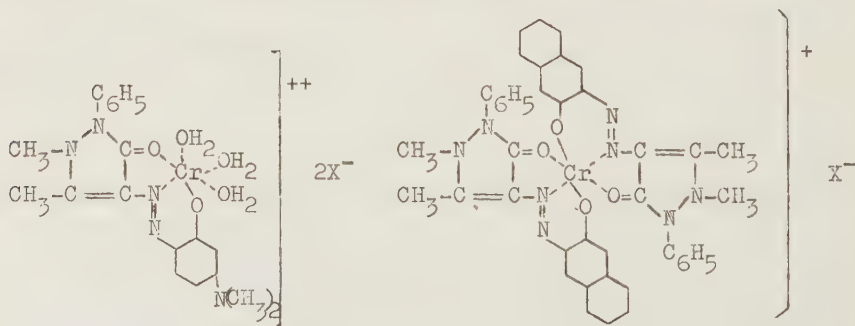
1) Antipyrinazokörper, welche in der passiven Komponente in ortho-Stellung zur Azogruppe keine komplexbildende Gruppe enthalten, wie z.B. Antipyrin-azo-dimethylanilin bilden mit Kupfer- und Nickelsalzen Komplexe des Typs:



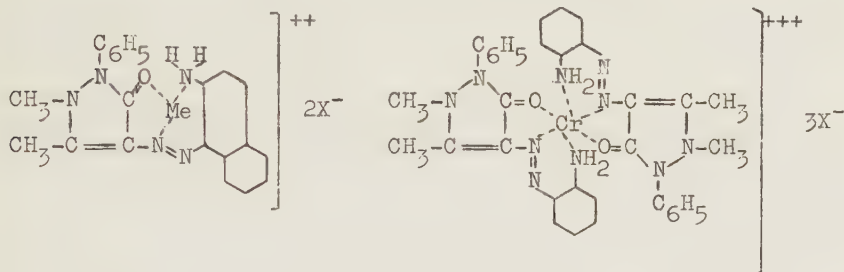
2) Antipyrinazokörper, welche in der passiven Komponente in ortho-Stellung zur Azogruppe eine Hydroxylgruppe enthalten, wie z.B. Antipyrin-azo- β -naphtol bilden mit den zweiwertigen Metallionen Cu^{2+} und Ni^{2+} 1:1 Komplexe:



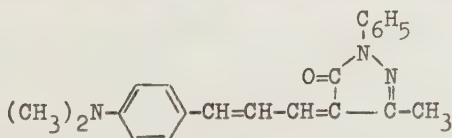
Bei den Chromkomplexen wurden sowohl Verbindungen mit einem wie mit zwei Molekülen Azokörper im komplexen Kation gefasst:



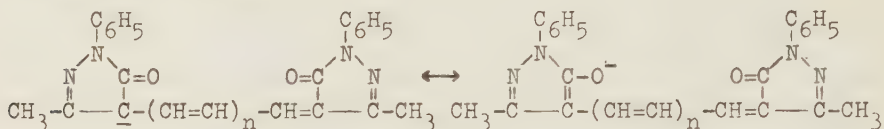
3) Antipyrinazokörper, welche in der passiven Komponente eine Aminogruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe enthalten, wie z.B. Antipyrin-azo- β -naphtylamin geben mit Cu^{2+} und Ni^{2+} Komplexe 1:1, während Cr^{3+} Komplexe des Typus 2:1 bildet:



Über Methine des 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5 findet man in der Literatur vereinzelt Hinweise. So ist das neutrale Monomethin schon 1897 von L. Claisen (15) als Methylen-bis-methylphenylpyrazolon aus Pyrazolon und Orthoameisenester in Eisessig synthetisiert worden. Als unsymmetrische Morocyanine kann man praktisch alle 1:1 Kondensationsprodukte von ungesättigten Aldehyden mit dem Pyrazolon auffassen. Die ersten Produkte dieser Art aus aromatischen Aldehyden wurden von L. Knorr (2) beschrieben. Als Beispiel sei das von P. Schölly (16) dargestellte Kondensationsprodukt aus Dimethylaminozimtaldehyd und 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5 erwähnt. Das Absorptionsmaximum dieses in Lösung violetten Farbstoffs liegt bei 515 m μ .



Das Bis-4-phenylmethylpyrazolon-trimethin bzw. sein Natrium-salz mit $\lambda_{\max}$ bei 540 m μ und das Pentamethinanion mit $\lambda_{\max}$ bei 640 m μ , sowie das Phenylmethylamino-4-phenylmethylpyrazolon-pentamethin mit $\lambda_{\max}$ 550 m μ sind von R. Kern(17) dargestellt worden:



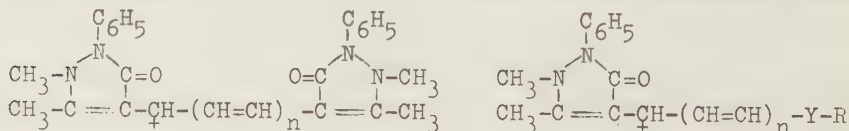
(Der Einfachheit halber wurden nur die Anionen gezeichnet).

Vor kurzem erschien ein Patent der Farbenfabriken Bayer AG.

(18) "Verfahren zur Herstellung von Monomethinfarbstoffen" folgenden Inhalts:"Verfahren zur Herstellung von Monomethinfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man gegebenenfalls in 1- und / oder 3-Stellung substituierte Pyrazolon-4-aldehyde oder deren N,N-disubstituierte Enamine mit reaktionsfähigen, aromatischen oder heterocyclischen Verbindungen oder deren Salzen umsetzt." Nicht erwähnt sind die in der vorliegenden Arbeit behandelten Antipyrylmethine.

2.2. Problemstellung.

Wie der Titel dieser Arbeit schon besagt, war mir die Aufgabe gestellt, Farbstoffe mit Methinketten aufzubauen, die an einem oder an beiden Enden den Antipyrylrest tragen und die hier geltenden Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe zu ermitteln. Insbesondere sollte untersucht werden, in welcher Weise sich diese Antipyrylmethine in die übrigen Methine einordnen lassen.



Zu dem eben erwähnten Zweck wurde eine Anzahl neuer, kationischer Methine und Merocyanine dargestellt und ihre Absorptionsspektren im nahen ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich aufgenommen. Um Aussagen über Abweichungen von Brookers Mittelwertsregel (19) machen zu können, war die Darstellung der symmetrischen Diantipyrylmethine nötig.

In der Reihe der asymmetrischen Antipyrylmethine wurden neben einigen Merocyaninen in erster Linie basische Hemicyanine synthetisiert und die Farbveränderung mit der Variation des Endgliedes untersucht.

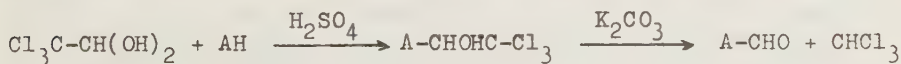
Im Folgenden werden die dargestellten Verbindungen kurz beschrieben. Die genaueren Versuchsbedingungen zu ihrer Synthese und ihre Analysen werden im experimentellen Teil der Arbeit näher aufgeführt.

2.3. Synthesen.

2.3.1. Symmetrische Antipyrylmethine und deren Zwischenprodukte.

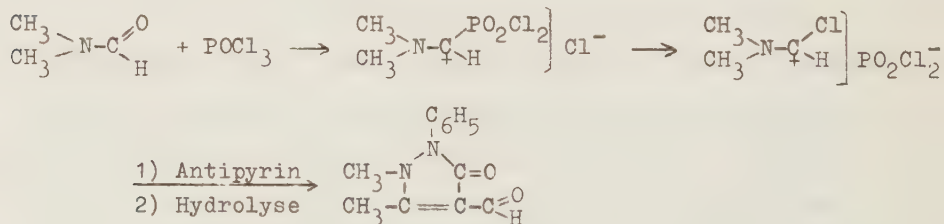
I. Antipyrin-4-aldehyd oder 4-Formylantipyrin.

Die immer wieder benötigte Grundsubstanz für unsere Versuche war der Antipyrinaldehyd. Er wurde von uns anfänglich nach der Methode von K. Bodendorf und seinen Mitarbeitern (20) dargestellt. Hiernach wird aus dem Kondensationsprodukt aus Antipyrin und Chloralhydrat, dem Trichlorantipyrylcarbinol, mit Hilfe von Kaliumcarbonat Chloroform abgespalten nach der Gleichung



wobei A-der 4-Antipyrylrest ist. Die Ausbeuten sind schlecht. Das Produkt kristallisiert in gelben Nadeln, obwohl es farben-

theoretisch farblos sein sollte. J. Ledrut und seine Mitarbeiter (21) stellten später farblosen Antipyrinaldehyd nach dem Verfahren des Japaners Isao Ito (22) her und untersuchten den gelben Antipyrinaldehyd Bodendorfs chromatografisch. Dabei stellten sie fest, daß die gelbe Farbe von geringen Mengen von Verunreinigungen herrührt, über deren Konstitution sie allerdings keine sicheren Aussagen machen können. Die Darstellung des weißen Antipyrinaldehyds geht von der Tatsache aus, daß man mit Hilfe des Vilsmeier-Komplexes (23) aus Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid die Formylgruppe in Verbindungen mit aktivierter Methylengruppe einführen kann. Die 4-Stellung im Antipyrin ist durch die Hydrazingruppierung an der 3,4-ständigen Doppelbindung zur elektrophilen Substitution befähigt. Die Darstellung verläuft folgendermaßen: Dimethylformamid wird mit Phosphoroxychlorid zum Vilsmeier-Komplex umgesetzt. Der Komplex seinerseits reagiert mit zugesetztem Antipyrin. Durch Hydrolyse erhält man dann den Antipyrinaldehyd in guter Ausbeute in Form weißer Kristallnadeln vom Smp. 162 bis 163°.



II. 4,4'-Diantipyrylmonomethin-perchlorat.

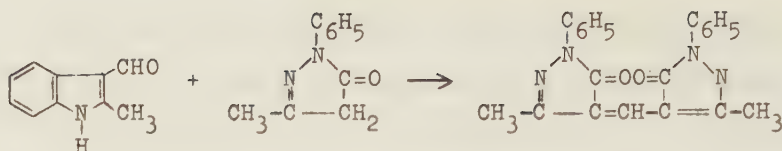
Die Substanz ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Wir versuchten sie auf verschiedenen Wegen zu synthetisieren:

a) Durch Kondensation von Antipyrinaldehyd mit Antipyrin.

Die Kondensation des Formylantipyrins mit Antipyrin unter verschiedenen Reaktionsbedingungen führte nicht zum Erfolg. Vielmehr erhielten wir, wie auch schon K. Bodendorf (20), ein rotbraunes Öl. Bodendorf konnte daraus lediglich das farblose Triantipyrylmethan isolieren.

b) Durch Methylieren des Kondensationsproduktes aus Antipyrinaldehyd und 1-Phenyl-3-methylpyrazolon.

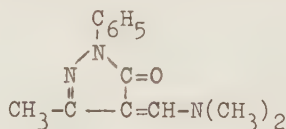
Bei der Kondensation von Antipyrinaldehyd mit Phenylmethylpyrazolon erhielten wir ein Produkt, das gut in gelben Nadeln kristallisierte. Wir hielten diese Substanz für 4-Antipyrinyl-4-Pyrazolonylmonomethin. Die Analyse ließ jedoch vermuten, daß es sich hierbei um das symmetrische Monomethin des 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5 handle. Um dies näher abzuklären, wurde das Pyrazolonmonomethin nach der sehr einfachen Methode von S. Hünig (24) durch Erhitzen des Pyrazolons in Formamid dargestellt. Die Tatsache, daß ein Mischschmelzpunkt dieses Monomethins mit obigem Produkt keine Depression ergab, sowie die Identität der Spektren beider Substanzen und die Analysenwerte bestätigten unsere Vermutung. Offenbar wurde im Formylantipyrin oder wahrscheinlicher in dem intermediär gebildeten asymmetrischen Methin das Antipyrin gegen das Pyrazolon ausgetauscht. Die Bildung des Bispyrazolonmethins bei der Kondensation von Aldehyden mit Phenylmethylpyrazolon ist schon des öfteren beobachtet und beschrieben worden (25). Als Beispiel hierzu sei folgende Reaktion erwähnt;



Versuche, anschließend das Pyrazolonmonomethin zu methylieren, führten weder mit Methyljodid noch mit Dimethylsulfat zu dem erwarteten Diantipyrylmonomethin oder Antipyryl-Pyrazolonylmethin, sondern wir erhielten immer wieder das Ausgangsprodukt, das symmetrische Phenylmethylpyrazolonylmethin zurück.

Um das noch nicht beschriebene 4-Antipyryl-4-pyrazolonyl-monomethin doch noch zu erhalten, gingen wir von der Überlegung aus, daß man nach der Vilsmeier-Methode sollte Pyrazolon-4-aldehyd darstellen können. Dieser Aldehyd sollte mit Antipyrin kondensiert, neben Diantipyryl-pyrazolonylmethan auch Antipyryl-pyrazolonylmonomethin ergeben.

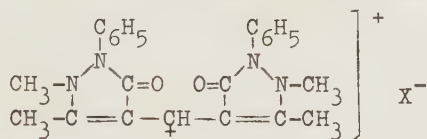
Wir verfahren zur Gewinnung des 4-Formylpyrazolons genau nach der gleichen Vorschrift, die mit dem Antipyrin zum Antipyrinaldehyd führte. Das Ergebnis war jedoch nicht der Pyrazolonaldehyd sondern das Dimethylenamin des Formylpyrazolons:



Dieses kondensiert jedoch genau gleich wie der Aldehyd und gibt somit die gleichen Derivate wie dieser selbst. Die Umsetzung mit Antipyrin ergab wiederum nur das Bis-pyrazolonylmethin und nicht Antipyryl-pyrazolonylmethin oder Diantipyrylpyrazolonylmethan.

c) Durch Kondensation von Antipyrin mit Orthoameisenester.

Es ist das große Verdienst von W.König, 1922 den Orthoameisensäureäthylester in die Methinchemie eingeführt zu haben (26). Durch Kondensation mit Methylcarbeniumsalzen werden in meist glatter Reaktion symmetrische Trimethine erhalten. Bei der Kondensation mit methylenaktiven Verbindungen entstehen anionische Methine (sogenannte Oxonole). Wir hofften nun mit Hilfe des Orthoameisensäureesters zum Diantipyrylmonomethin zu gelangen:



Die aktivierte 4-Stellung des Antipyrins sollte also mit dem Ester kondensieren. Auch diese Versuche führten nicht zu dem erwarteten Diantipyrylmonomethin.

d) Durch Oxydation von 4,4'-Diantipyrylmethan.

III. 4,4'-Diantipyrylmethan.

Das 4,4'-Diantipyrylmethan ist bereits bekannt und wurde von A.Schuftan (11) beschrieben. Die Vorschrift, nach der Antipyrin mit Formaldehyd unter Druck im Autoklaven oder Bombenrohr kondensiert wird, wurde von uns leicht modifiziert, insofern wir nicht im Rohr oder Autoklaven erhitzen. Es genügt, in Eisessig unter Rückfluß zu kochen, damit sich der Methankörper bildet.

Das 4,4'-Diantipyrylmethan wurde anschließend auf verschiedene Art und Weise oxydiert. Wird die farblose Lösung des Methankörpers in Eiessig mit Triphenylmethyl-perchlorat oxydiert, so zeigt das Spektrum, daß die beiden Maxima des Triphenylmethylkations bei 404 mμ und 432 mμ völlig verschwunden sind, dafür

aber eine neue, einheitliche Bande mit $\lambda_{\max}^{415 \text{ m}\mu}$ aufgetreten ist:



(wobei A = Antipyrylrest ist)

Wir nehmen an, daß hier das Monomethin in Lösung vorliegt. Die Oxydation des Diantipyrylmethans mit Bleitetraacetat in Eisessig ergab einen orangeroten Körper, der jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte. Sein Absorptionsmaximum liegt bei 455 m μ . Von Chloranil wird Diantipyrylmethan nicht oxydiert. Auch die Oxydationen mit Eisen-III-chlorid oder Selendioxyd lieferten gelbe bis orangegelbe uneinheitliche Produkte. Die Analyse zeigt, daß die Substanz anorganisches Material enthält. Wir vermuten, daß bei der Oxydation mit Metallionen oder Metalloxyden eine Komplexbildung zu den Carbonylsauerstoffen der Antipyrylreste eintritt. Ein Kalottenmodell zeigt, daß dies durchaus möglich ist. Gibt man zu mit Triphenylmethylperchlorat oxydiertem Diantipyrylmethan blaues Kupfer-II-acetat, so verschwindet dessen charakteristische Absorptionsbande am roten Spektralende. Wir möchten diese Vermutung nur als Diskussionsgrundlage und unsere Beobachtungen nicht als Beweise hinstellen. Die nähere Untersuchung dieser Möglichkeit muß einer anderen Arbeit vorbehalten bleiben.

IV. 4,4'-Diantipyryltrimethin-perchlorat.

Zur Darstellung des 4,4'-Diantipyryltrimethins, welches auch noch nicht beschrieben ist, wurden ebenfalls verschiedene Wege beschritten. Zuerst wurde Antipyrinaldehyd mit Malonsäure in Eisessig und Salzsäure kondensiert. Aus dem blauroten Reaktionsgemisch ließ sich als Perchlorat ein Produkt isolieren (Näheres

siehe im experimentellen Teil), dessen Spektrum das Absorptionsmaximum von 526 m μ besitzt. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man Antipyrinaldehyd mit dem gemischten Anhydrid aus Borsäure und Essigsäure unter Zusatz von Natriumperchlorat erwärmt. Auch der Umsatz von Malondialdehyddianilidhydrochlorid mit Antipyrin in Acetanhydrid führt zum Diantipyryltrimethin. Kondensiert man Antipyrinaldehyd mit Antipyrylacrylsäure (siehe unter V), so erhält man ebenfalls das Trimethin. Obwohl nach keinem der Verfahren das Trimethin analysenrein erhalten werden konnte, darf man anhand der Spektren, die alle identisch sind und eine schmale, steile Absorptionsbande bei 526 m μ haben, annehmen, daß wirklich das gesuchte Trimethin vorliegt.

V. 4-Antipyrylacrylsäure.

Die 4-Antipyrylacrylsäure ($A-CH=CH-COOH$) wurde erstmals von J. Ledrut und seinen Mitarbeitern (27) beschrieben. Sie erhielten sie nach der Knoevenagel-Reaktion durch basische Kondensation von Antipyrinaldehyd mit Malonsäure in Pyridin unter gleichzeitiger CO_2 -Abspaltung.

VI. 4,4'-Diantipyrylpentamethin-perchlorat.

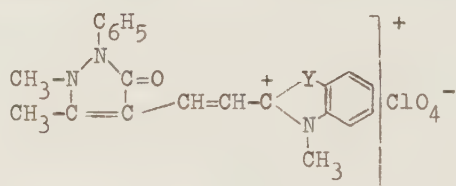
Das 4,4'-Diantipyrylpentamethin konnte ebenfalls nur in Lösung beobachtet werden. Es bildet sich bei der Umsetzung von Pyridindinitrochlorbenzol mit Antipyrin. Antipyrin wurde hierzu gemeinsam mit Pyridindinitrochlorbenzol in Alkohol gelöst. Dann wurde Natronlauge zugegeben zur Aufspaltung des Pyridinringes. Auf Zusatz von Salzsäure tritt Farbumschlag von intensiv rotviolett nach orange ein. Beim Erwärmen tritt Kondensation zum blaugrünen Pentamethin ein, λ_{max} in Eisessig 606 m μ . Trägt man Glutacon-

dialdehyddianilidchlorhydrat in geschmolzenes Antipyrin ein und erhitzt weiter bis zum Teil Zersetzung eintritt, so bildet sich das blaugrüne Penthamethin ebenfalls und läßt sich spektroskopisch nachweisen.

Wenn nun auch die symmetrischen Antipyrylcyanine nicht analysenrein erhalten wurden, so können wir doch wenigstens ihre langwelligsten Maxima angeben. Damit haben wir die Möglichkeit, bei unsymmetrischen Antipyrylmethinen die Abweichungen von der Mittelwertsregel zu berechnen.

2.3.2. Asymmetrische Antipyrylmethine.

VII.- XI. Die Substanzen VII bis XI sind die verschiedenen [2-(N-Methylbenz...azolium-)]_n[4-antipyryl-] dimethin-perchlorate der allgemeinen Formel

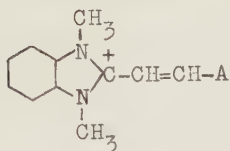


wobei Y = $\text{=C}(\text{CH}_3)_2$, >N-CH_3 , -O- , -S- , -Se- ist.

Sie wurden durch Kondensation der entsprechenden 1,2-Dimethylbenz...azolium-perchlorate mit Antipyrinaldehyd erhalten. Während der Benzimidazoliumfarbstoff VIII durch basische Kondensation in Methanol unter Zusatz von Piperidin dargestellt wurde, wurden die Farbstoffe VII und IX bis XI in Essigsäure kondensiert. Bezüglich der genauen Darstellungsweise sei auf den experimentellen Teil der Arbeit verwiesen.

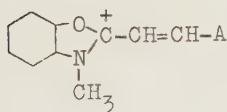
In der folgenden Darstellung sind die Anionen der Einfachheit halber weggelassen.

- VII. [2-(1,3-Dimethylbenzimidazolium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat,



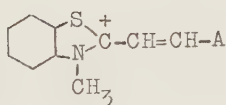
blass-gelbe Kristalle
Smp.: 247 - 50°
in Eisessig blassgelb
 $\lambda_{\max}$ 331 mμ.

- VIII. [2-(N-Methylbenzoxazolium-)] [4-Antipyryl-] dimethin-perchlorat.



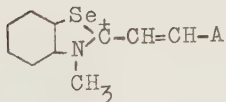
gelbe Kristalle,
Smp.: 239 - 40°,
in Eisessig gelb,
 $\lambda_{\max}$ 408 mμ.

- IX. [2-(N-Methylbenzthiazolium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



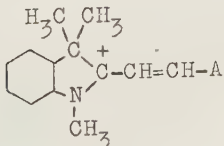
gelbe Kristalle,
Smp.: 245 - 46°,
in Eisessig gelb,
 $\lambda_{\max}$ 428 mμ.

- X. [2-(N-Methylbenzselenazolium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



gelbe Kristalle,
Smp.: 251 - 55° unter Zersetzung.
in Eisessig gelb,
 $\lambda_{\max}$ 437 mμ.

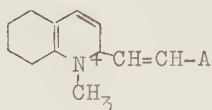
- XI. [2-(1,3,3-Trimethyldihydrindolium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



orangegelbe Kristalle,
Smp.: 246 - 48°,
in Eisessig gelborange,
 $\lambda_{\max}$ 450 mμ.

XII. - XV. Die Substanzen XII bis XV sind die Derivate der Pyridinium-antipyryl-dimethin-perchlorate. Die Produkte XII und XIII, die 2- bzw. 4-(N-Methylchinolinium-) 4-antipyryl-dimethin-perchlorate wurden durch saure Kondensation des N-Methylchinaldinium- bzw. N-Methyllepidinium-perchlorats mit Antipyrinaldehyd in Eisessig kondensiert. Die Methine XIV und XV, die N-Methylpicolinium-antipyryl-dimethin-perchlorate hingegen wurden basisch kondensiert durch Umsatz der N-Methylpicolinium-perchlorate mit Formylantipyrin in Methanol unter Zusatz von Piperidin.

XII. [2-(N-Methylchinolinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



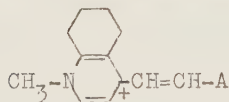
orangerote Kristallnadeln,

Smp.: 269 - 71°,

in Eisessig gelb,

$\lambda_{\max}$ 442 mμ.

XIII. [4-(N-Methylchinolinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



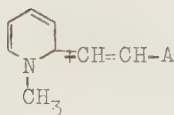
orangegelbe Kristalle,

Smp.: 279 - 81°,

in Eisessig orange,

$\lambda_{\max}$ 456 mμ.

XIV. [2-(N-Methylpyridinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



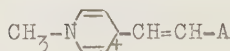
gelbe Kristallnadeln,

Smp.: 270 - 77°,

in Eisessig blassgelb,

$\lambda_{\max}$ 385 mμ.

XV. [4-(N-Methylpyridinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

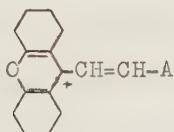


gelbe Kristallnadeln, Smp.: 285-86°,

in Eisessig zitrgelb, $\lambda_{\max}$ 400 mμ.

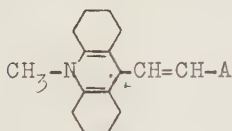
XVI.-XX. Die Substanzen XVI bis XX wurden durch saure Kondensation der entsprechenden Perchlorate mit aktivierter Methylgruppe mit Antipyrinaldehyd in Eisessig meistens unter Zusatz von Essigsäureanhydrid dargestellt.

XVI. [9-Xanthylium-][4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



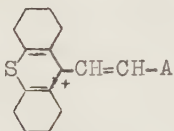
tief dunkle, metallisch glänzende
Kristalle, Smp.: 200°,
in Eisessig rotviolett,
 $\lambda_{\max}$ 580 m μ .

XVII. [9-(N-Methylacridinium-)][4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



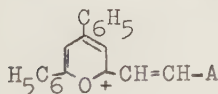
dunkle, bronceglänzende Kristalle,
Smp.: 229°,
in Eisessig rotviolett,
 $\lambda_{\max}$ 531 m μ .

XVIII. [9-Thioxanthylium-][4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



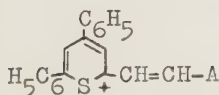
feine, dunkelblaue Kristallnadeln,
Smp.: 238 - 41°,
in Eisessig grünblau,
 $\lambda_{\max}$ 637 m μ

XIX. [2-(4,6-Diphenylpyrylium-)][4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



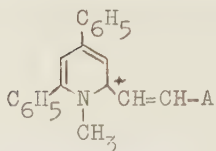
dunkle, metallisch glänzende Kristallnadeln. Smp.: 169 - 71°,
in Eisessig rotviolett,
 $\lambda_{\max}$ 535 m μ .

XX. [2-(4,6-Diphenylthiopyrylium-)][4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



dunkel violette, glänzende Kristalle,
Smp.: 162 - 65°,
in Eisessig violett, $\lambda_{\max}$ 551 m μ .

XXI. [2-(N-Methyl-4,6-diphenylpyridinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



gelbe Kristalle,

Smp.: oberhalb 250° Zersetzung;

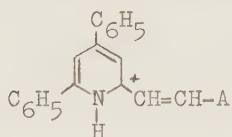
in Eisessig zitronengelb,

$\lambda_{\max}$ 412 mμ

Das Produkt XXI wurde dargestellt durch basische Kondensation von 1,2-Dimethyl-4,6-diphenylpyridinium-perchlorat mit Antipyrinaldehyd in Methanol unter Zusatz von Piperidin. Das verwendete 1,2-Dimethyl-4,6-diphenylpyridinium-perchlorat erhielten wir aus dem entsprechenden Pyryliumsalz durch Umsetzen mit Methylaminlösung (28).

Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man das Pyrylium-antipyryl-dimethin-salz XIX mit Methylaminlösung in Alkohol behandelt. Verwendet man an Stelle von Methylamin Ammoniak, so erhält man das folgende Farbsalz XXIIa.

XXIIa. [2-(4,6-Diphenylpyridinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

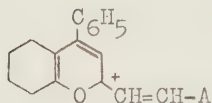


orangerote Kristalle, Smp.: 215-16°

in Eisessig gelb,

$\lambda_{\max}$ 416 mμ.

XXII. [2-(4-Phenyl-5,6-benzopyrylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



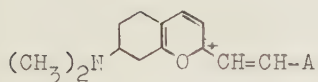
metallisch glänzende Kristalle,

Smp.: 303 - 5°,

in Eisessig violett,

$\lambda_{\max}$ 544 mμ.

XXIII. [2-(7-Dimethylaminobenzopyrylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



dunkle Kristalle,

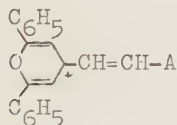
Smp.: 238 - 40°,

in Eisessig blau,

$\lambda_{\max}$ 607 mμ.

XXIV. - XXVI. Nach den vorangegangenen d-verknüpften Pyrylium- und Thiopyrylium-antipyryl-cyaninen seien jetzt einige entsprechende Farbsalze mit δ'-Verknüpfung angeführt.

XXIV. [4-(2,6-Diphenylpyrylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



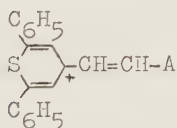
kleine, rote Kristallplättchen,

Smp.: oberhalb 273° Zersetzung,

in Eisessig karminrot.

$\lambda_{\max}$ 521 mμ.

XXV. [4-(2,6-Diphenylthiopyrylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.



messingglänzende Kristalle,

Smp.: 187 - 89°,

in Eisessig violett,

$\lambda_{\max}$ 553 mμ.

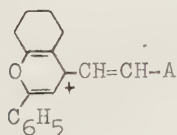
XXVI. [4-(Flavylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat oder [4-(2-Phenyl-5,6-benzopyrylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

dunkle glänzende Kristalle,

Smp.: 168 - 171°,

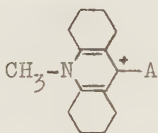
in Eisessig violett,

$\lambda_{\max}$ 535 mμ.



XXVII. - XXX. Die Farbsalze XXVII bis XXX gehören streng genommen nicht mehr der Klasse der Methinfarbstoffe an, da dieser Reihe von Farbstoffen die Vinylengruppen fehlen. Es sind Produkte, die man als "Nullmethine" bezeichnen kann, Methine bei denen die Endglieder der entsprechenden unsymmetrischen Cyanine direkt ohne Zwischenschaltung einer Vinylengruppe miteinander verbunden sind.

XXVII. [9-(N-Methylacridinium-)] [4-antipyryl]-perchlorat.



orangerote Kristalle,

Smp.: 281 - 282°,

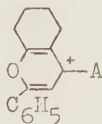
in Eisessig gelb,

$\lambda_{\max}$ 449 m μ .

Diese Verbindung wurde auf folgende Weise dargestellt;

N-Methylacridon wurde mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid zum 9-Chlor-N-methylacridiniumchlorid umgesetzt, das in geschmolzenes Antipyrin eingetragen wird und unter HCl-Abspaltung mit dem Antipyrin zum Farbsalz kondensiert. Das Chloranion wird alsdann gegen das Perchlorat-anion ausgetauscht.

XXVIII. [4-Flavylium-] [4-Antipyryl]-perchlorat.



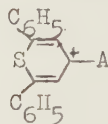
feine dunkelrote Nadeln,

Smp.: 272 - 75°,

in Eisessig rotorange,

$\lambda_{\max}$ 476 m μ .

XXIX. [4-(2,6-Diphenylthiopyrylium-)] [4-Antipyryl]-perchlorat.



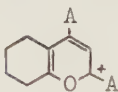
rote, glänzende Flitter,

Smp.: 284 - 86°,

in Eisessig orange, $\lambda_{\max}$ 462 m μ .

Die Farbstoffe XXVIII und XXIX wurden durch Kondensation des Flavylium- bzw. des Thiopyryliumperchlorats mit Antipyrin unter selbsttätiger Dehydrierung in siedendem Eisessig dargestellt.

XXX. 2,4-Di-4-antipyryl-5,6-benzopyrylium-perchlorat.



rotorange Kristalle,

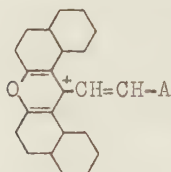
Smp.: 281 - 82°,

in Eisessig rotorange,

$\lambda_{\max}$ 477 mμ.

Das Farbsalz XXX erhielten wir bei dem Versuch, 2-Dichlorcumarin mit Antipyrin in Phosphoroxychlorid zum [2-(5,6-Benzopyrylium-)] [4-antipyryl-]perchlorat zu kondensieren. Die Analyse dieses Produktes zeigte jedoch, daß die Reaktion nicht zum erwarteten [2-(5,6-Benzopyrylium-)] [4-antipyryl]perchlorat, sondern zu einem 2:1 Produkt führt. Zur Unterstützung der Analysenaussage ließen wir ein Kernresonanz-Spektrum (MNR-Spektrum) in Deuterodimethylsulfoxyd aufnehmen, das Auskunft sowohl über die Anzahl aromatischer Wasserstoffatome als auch über deren Stellung zu einander gibt. Das MNR-Spektrum ergab eine Anzahl von 15 aromatischen Wasserstoffatomen, wovon eines durch ein einzelnes scharfes Signal besonders hervorgehoben ist. Das bedeutet, daß in direkter Nachbarschaft zu diesem kein weiteres gleichartiges H-Atom vorhanden ist. Diese Ergebnisse sprechen mit großer Wahrscheinlichkeit für das 2,4-Diantipyryl-5,6-benzopyrylium-perchlorat, das 15 aromatische Wasserstoffatome aufweist, wovon das einzelne in 3-Stellung von keinem weiteren H-Atom direkt benachbart ist.

XXXI. [9-(3,4,5,6-Dibenzxanthylum-)] [4-antipyryl-] dimethin-
perchlorat.



dunkelrote Kristallnadeln,

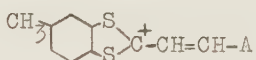
Smp.: 268 - 69°,

in Eisessig karminrot,

$\lambda_{\max}$ 530 m μ . (als Schulter).

Der Farbstoff wurde dargestellt durch saure Kondensation des 3,4,5,6-Dibenzo-9-methylenxanthens mit Antipyrinaldehyd in Eisessig /Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Perchlorsäure und etwas Natriumperchlorat.

XXXII. [2-(5-Methyl-1,3-dithiylum-)] [4-antipyryl-] dimethin-
perchlorat.



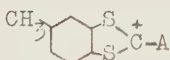
feine, bronceglänzende Kristall-

nadeln, Smp.: 243 - 45°,

in Eisessig karminrot,

$\lambda_{\max}$ 535 m μ .

XXXIII. [2-(5-Methyl-1,3-dithiylum)] [antipyryl-] perchlorat.



gelbe Kristalle,

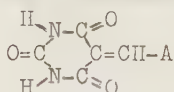
Smp.: 194 - 95°,

in Eisessig gelb,

$\lambda_{\max}$ 422 m μ .

XXXIV. - XXXVII. Die Produkte XXXIV bis XXXVII gehören in die Reihe der Antipyryl-merocyanine. Sie wurden erhalten durch Kondensation der entsprechenden aktivierten Methylenkomponenten in Eisessig oder Essigsäure/Anhydrid.

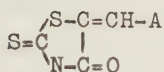
XXXIV. Barbitursäure-antipyryl-monomethin-merocyanin



gelbe Kristalle, Smp.: 265° u. Zers.

in Eisessig gelb, $\lambda_{\max}$ 409 m μ .

XXXV. Rhodanin-antipyryl-monomethin-merocyanin.



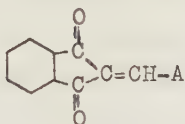
feine gelbe Kristallnadeln,

Smp.: oberhalb 300° Zersetzung,

in Eisessig gelb,

λ_{max} 411 mμ.

XXXVI. Indandion-antipyryl-monomethin-merocyanin.



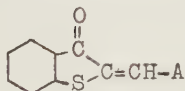
blassgelbe Kristalle,

Smp.: 189 - 92°,

in Eisessig gelb,

λ_{max} 417 mμ.

XXXVII. Oxythionaphten-antipyryl-monomethin-merocyanin.



orangegelbe Kristalle,

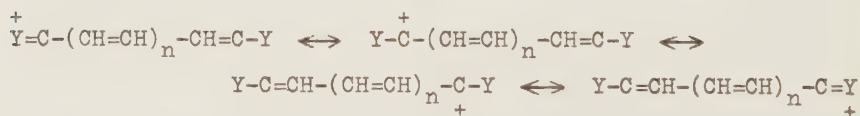
Smp.: oberhalb 225° Zersetzung,

in Eisessig orange,

λ_{max} 471 mμ.

3. Konstitution und Farbe.

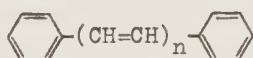
Vom Standpunkt der chemischen Konstitution aus ist jede farbige organische Substanz ein Resonanzsystem. Es ist aufgebaut aus einer oder mehreren Elektronen liefernden Gruppen, einem polarisierbaren System und einer Elektronenacceptorgruppe. Die tatsächliche Struktur dieser Verbindung ist als ein Hybrid der denkbaren Grenzstrukturen aufzufassen. Die Elektronendonatoren sind die in der Einleitung erwähnten Auxochrome; die polarisierbaren Gruppen sind in erster Linie die amphotere Vinyl- und Arylgruppe; die Elektronen saugenden Gruppen sind die Chromophore. Im unangeregten Grundzustand findet Ausgleich der Elektronendichte zwischen den Elektronendonatoren über das polarisierbare Doppelbindungssystem zu den Elektronenacceptoren statt. Für den mesomeren Grundzustand haben wir noch keine Symbolisierungsmöglichkeit, Wir können ihn nur umschreiben als Zwischenzustand zwischen den verschiedenen denkbaren Extremformen. Besonders einprägsam läßt sich diese Auffassung am Beispiel der symmetrischen Polymethinfarbstoffe darstellen;



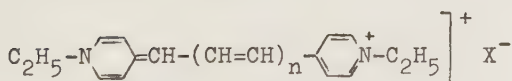
(Der Einfachheit halber ist nur das Kation dargestellt.)

Von den Grundtypen der kationischen "basischen" und anionischen "sauren" Polymethinfarbstoffe, die man als Derivate vinyloger Amidine bzw. als Derivate vinyloger Carbonsäuren auffassen kann, leiten sich sehr viele z.T. auch technisch bedeutsame Farbstoffe ab. Das Absorptionsverhalten, das für beide Gruppen für die basischen sowohl wie für die sauren Methine im Prinzip

gleich ist, ist vor allem dadurch ausgezeichnet, daß durch Einführung zusätzlicher Vinylengruppen die Absorptionsmaxima um sehr viel größere Beträge - etwa 100 mμ pro Vinylengruppe - nach längeren Wellen verschoben werden als bei der entsprechenden Vergrößerung irgendeines anderen Konjugationssystems. Während außerdem bei ungeladenen mesomeren Verbindungen die Verschiebungsbeträge $\Delta\lambda$ für jede hinzukommende Vinylengruppe mit wachsender Gesamtzahl der Doppelbindungen kleiner werden, so daß die Absorptionswellenlängen in vinylogenen Reihen konvergieren, verschiebt bei den symmetrischen Polymethinen jede hinzukommende Doppelbindung das Absorptionsmaximum um einen etwa konstanten Betrag. In der Regel werden bei der Besprechung dieser Verhältnisse die Diphenylpolyene den symmetrischen Cyaninen gegenübergestellt;



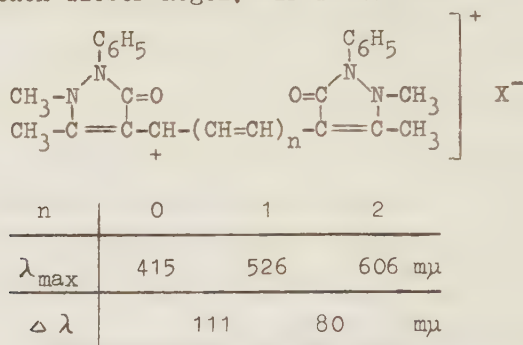
n	0	1	2	3
λ_{max}	251	310	333	355 mμ
$\Delta\lambda$		59	23	22 mμ



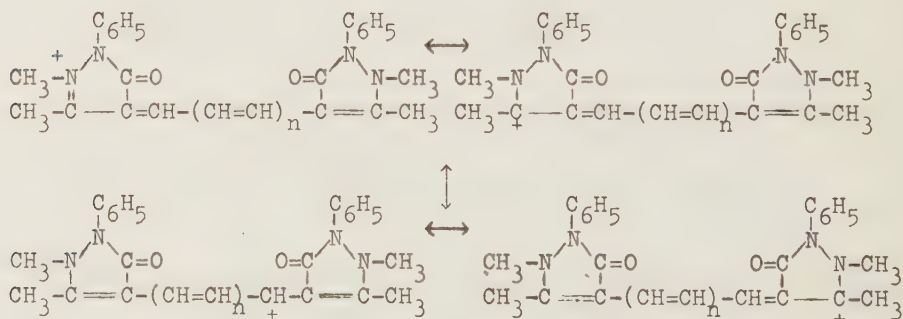
n	0	1	2	3
λ_{max}	590	710	820	930 mμ
$\Delta\lambda$		120	110	110 mμ

Diese auffallende spektroskopische Eigenschaft der symmetrischen Methine - etwa konstanter Vinylensprung von ca. 100 mμ - wurde schon frühzeitig als Regel erkannt.

Auch die von uns dargestellten symmetrischen basischen Antipyrylmethine gehorchen dieser Regel. Wir fanden für:



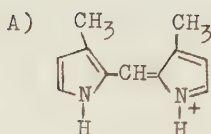
Die gezeichneten Elektronenformeln stellen nur einen Teil der möglichen elektromeren Extremzustände dar. Die reale Struktur im unangeregten Grundzustand dürfte ein Hybrid der möglichen Zustände sein, die sich zeichnerisch jedoch nicht ausdrücken läßt;



Über die Größe von $\log \epsilon$ bei den symmetrischen Antipyrylmethinen können wir keine quantitativen Angaben machen, da es uns während

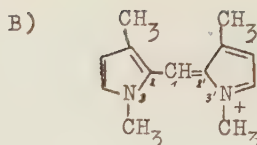
der über dreijährigen Arbeit nicht gelungen ist, die symmetrischen Diantipyrylmethine analysenrein zu isolieren, obwohl wir das erste Jahr unserer Untersuchungen ausschließlich der Reindarstellung der erwähnten Methine widmeten. Auch in der darauffolgenden Zeit, in der wir uns hauptsächlich damit beschäftigten asymmetrische Antipyrylmethine aufzubauen, wiederholten wir des öfteren unsere leider vergeblichen Bemühungen zur Isolierung der symmetrischen Farbstoffe, so daß wir in dieser Reihe uns auf die Feststellung der Lage der Absorptionsmaxima beschränken müssen. Da wir, wie im Abschnitt über die Synthesen der neuen Farbsalze (2.3.) gezeigt wurde, auf verschiedenen Wegen zu den gleichen Ergebnissen kamen, dürfen wir annehmen, daß sich die erwarteten Methine tatsächlich gebildet haben und dürfen die erhaltenen Daten für weitere Vergleiche und Berechnungen in der Reihe der asymmetrischen Antipyrylmethine verwenden.

Der Übergang von symmetrischen Monomethinen zu den vinylogenen Trimethinen zeigt in den Differenzen der Absorptionsmaxima oft recht beträchtliche Abweichungen von dem der Regel entsprechenden Wert von 100 m μ . L.G.S. Brooker sowie auch namhafte andere Forscher erklären die zu kleinen Wellenlängendifferenzen als Folge der sterischen Behinderung der beiden Molekülhälften im Monomethin. Aufbauend auf Arbeiten von K.J. Brunings und A.H. Corwin (29) vergleicht L.G.S. Brooker (30) verschiedene sterisch gehinderte und ungehinderte Mono- und Trimethine. Es seien an dieser Stelle einige einprägsame Beispiele für das Phänomen der zu kleinen Vinylensprünge aus der genannten Arbeit angeführt. Die Spektren wurden in Chloroform gemessen:



$$\lambda_{\max} 473 \text{ m}\mu$$

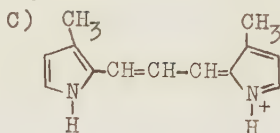
$$\epsilon_{\max} 13,5 \cdot 10^4$$



$$\lambda_{\max} 510 \text{ m}\mu$$

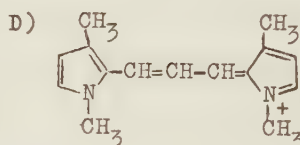
$$\epsilon_{\max} 5,7 \cdot 10^4$$

$\Delta\lambda 124 \text{ m}\mu$



$$\lambda_{\max} 597 \text{ m}\mu$$

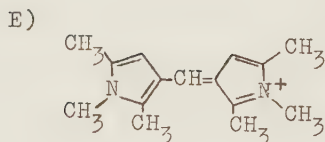
$$\epsilon_{\max} 17 \cdot 10^4$$



$$\lambda_{\max} 581 \text{ m}\mu$$

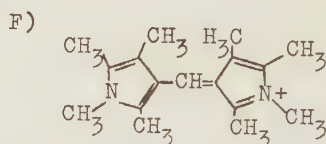
$$\epsilon_{\max} 17 \cdot 10^4$$

$\Delta\lambda 71 \text{ m}\mu$



$$\lambda_{\max} 446 \text{ m}\mu$$

$$\epsilon_{\max} 3,5 \cdot 10^4$$

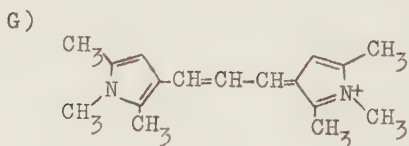


$$\lambda_{\max} 479 \text{ m}\mu$$

$$\epsilon_{\max} 1,25 \cdot 10^4$$

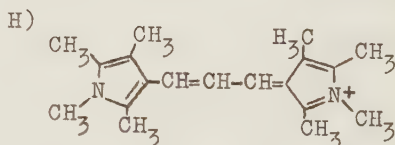
$\Delta\lambda 90 \text{ m}\mu$

$\Delta\lambda 55 \text{ m}\mu$



$$\lambda_{\max} 536 \text{ m}\mu$$

$$\epsilon_{\max} 6,3 \cdot 10^4$$



$$\lambda_{\max} 534 \text{ m}\mu$$

$$\epsilon_{\max} 7,6 \cdot 10^4$$

(Der Einfachheit halber wurden keine Anionen gezeichnet.)

Optische Daten gemessen in Chloroform.

In der Verbindung (A) dürften die beiden Pyrrolringe nahezu, wenn nicht gar völlig koplanare Einstellung zu einander haben und so den frei beweglichen π -Elektronen keinen Widerstand entgegen setzen. Werden die Aminowasserstoffatome in (A) durch Methylgruppen ersetzt (B), so ist keine Koplanarität zwischen den beiden Molekülhälften mehr möglich unter gleichzeitiger Beibehaltung normaler Bindungswinkel, normaler Bindungsabstände und normaler Van der Waals-Radien. Somit ist die Überlappung der π -Orbitale stark verringert oder ganz aufgehoben; eine Mesomerie zwischen den verschiedenen elektromeren Extremstrukturen ist kaum noch möglich. K.J.Brunnings' und A.H.Corwins Theorie besagt, daß zur Wiederherstellung der Mesomerie folgende Veränderungen im Molekül eintreten können;

- a) Vergrößerung der Bindungswinkel bei Stellung 1,2,2',3,3'.
- b) Geringe Durchdringung der normalen Van der Waals-Radien.
- c) Geringe Abweichung von der Koplanarität.

Diese Korrekturen, so besagt die Theorie, erfordern Energie, die der Resonanzenergie verloren geht. Das System braucht dementsprechend zur Anregung energieärmere Lichtquanten, Verbindung (B) absorbiert also bei längeren Wellen als Verbindung (A), was durch das Experiment bestätigt wird. Weiterhin vermindert die Abweichung von der Koplanarität, wie sie durch die Überfüllung hervorgerufen wird, das Überlappen der π -Orbitale, was eine verringerte Absorptionsintensität zur Folge hat.

Durch die größere räumliche Entfernung der Endglieder bei den Vinylgen von (A) und (B), nämlich bei (C) und (D) ist die sterische Hinderung zur Einstellung der Koplanarität sicher wesentlich kleiner. Bei (C) ist eine Korrektur der Bindungswinkel wahr-

scheinlich nicht mehr erforderlich. In (D) rufen die Methylgruppen keine derartige Überfüllung und gegenseitige Behinderung hervor wie in (B), so daß die Koplanarität wahrscheinlich durch eine kleine Veränderung der Bindungswinkel aufrecht erhalten werden kann, was nur einen geringen Energiebetrag erfordert. Für den Farbstoff (D) wird deshalb keine bemerkenswert längerwellige Absorption und keine wesentliche Intensitätsverminderung gegenüber (C) erwartet, was tatsächlich auch nicht der Fall ist.

Eine Erklärung dafür, daß (D) in Chloroform sogar bei kürzeren Wellenlängen absorbiert als (C) konnten die Autoren nicht geben. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß diese Differenz beim Übergang zu anderen Lösungsmitteln wie z.B. Methanol kleiner wird.

Bei den Farbstoffen (E), (F), (G) und (H) liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei den eben ausführlicher beschriebenen Beispielen. Tatsächlich ergeben die optischen Daten dieser Verbindungen entsprechende Resultate wie (A), (B), (C) und (D).

Findet Alkylsubstitution in den Kernen symmetrischer Methine in einer Stellung statt, die keine Überfüllung hervorruft, so ist der optische Effekt der Substitution im allgemeinen sehr klein.

Neben diesen zu kleinen Vinylensprüngen sind jedoch auch zahlreiche Fälle für die gegenteilige Erscheinung, nämlich einen zu großen Vinylensprung bekannt. Als Beispiele seien hier nur die von A. van Dormael und J. Nys (31) untersuchten Methine der Benzthiazolreihe und der von R. Wizinger und L. Soder (32) dargestellten Benzdithyliumcyanine erwähnt.

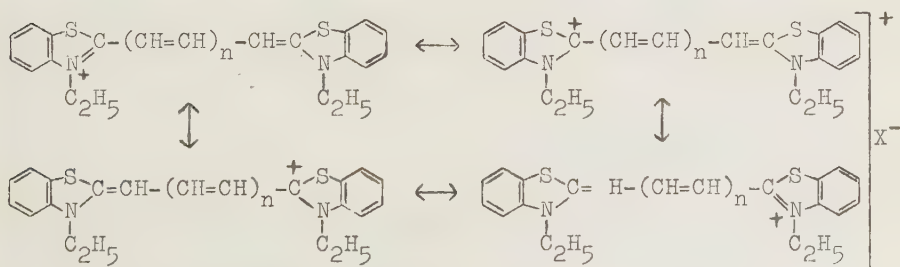
$$\left[\text{Benzothiazolium}^+ - (\text{CH}=\text{CH})_n - \text{CH}=\text{C} - \text{Benzothiazolium}^+ \right]^+ \text{X}^-$$

n	0	1	2	3
λ_{max}	422	557	650	758 m μ
$\Delta \lambda$	135	93	108	m μ

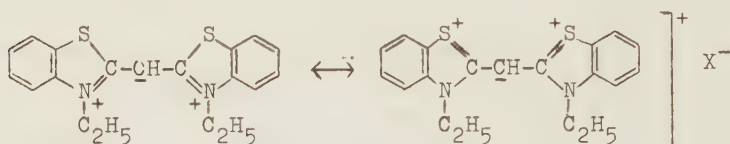
$$\left[\text{5-Methylbenzothiazolium}^+ - (\text{CH}=\text{CH})_n - \text{CH}=\text{C} - \text{5-Methylbenzothiazolium}^+ \right]^+ \text{X}^-$$

n	0	1
λ_{max}	514	666 m μ
$\Delta \lambda$	152	m μ

Obwohl eine endgültige theoretische Deutung dieses Phänomens noch nicht gegeben werden kann, soll doch die Erklärung von J. Nys und A. van Dormael (33) kurz angeführt werden. In der üblichen Schreibweise für die symmetrischen Cyanine des Benzthiazols werden die folgenden Grenzformeln benutzt, die sich dadurch auszeichnen, daß nur eine und zwar eine positive Ladung symbolisiert wird:



Das Monomethin mit $n=0$ wird jedoch nach der Theorie von J.Nys und A. van Dormael noch durch zwei weitere elektromere Grenzformen stabilisiert, die tripolar ausgebildet sind:



Diese elektromeren Strukturen mit zentralem Carbeniat-C-Atom und zwei Imonium-N-Atomen bzw. zwei Sulfonium-S-Atomen sollen einerseits durch den aromatischen Charakter der beiden heterocyclischen Kerne, andererseits durch die hohe Symmetrie des Aufbaus sowie durch die besondere Nähe der beiden positiven und der negativen Ladung stabilisiert werden. Die Autoren schreiben daher das recht kurzwellige Absorptionsmaximum des Benzthiazoliummonomethins dem ergänzenden Einfluß der tripolaren Strukturen zu, die im Vergleich mit den entsprechenden höheren Vinylenhomologen anomal stabil seien. J.Nys und A. van Dormael schreiben dem Schwefel, entsprechend seiner Stellung im Periodensystem eine relativ große Affinität für die positive Ladung zu. Der Übergang des Schwefels in den Sulfoniumzustand erfolge daher ziemlich leicht.

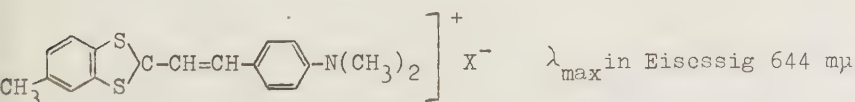
Durch diese zusätzlichen Grenzformen, die zur Resonanzstabilisierung beitragen sollen, würde der unangeregte Grundzustand besonders energiearm und damit stabil, so daß es zur Anregung des Systems energiereicherer Lichtquanten bedarf, was die kürzerwellige Absorption zur Folge hat.

Beim Trimethin sollen nach den genannten Autoren die tripolaren Strukturen nicht mehr oder kaum noch am Hybrid beteiligt sein,

so daß das Trimethin wieder bei "normalen" Wellenlängen absorbiert. Die Folge der Absorption des Monomethins bei "zu kurzen" Wellenlängen und der "normalen" Absorption des Trimethins ist der stark vergrößerte Vinylensprung von 135 mμ, beim Übergang vom symmetrischen Monomethin zum Trimethin des Benzthiazols und der besonders große Vinylensprung der Benzdithiylumcyanine von 152 mμ.

Nach der sogenannten Mittelwertsregel liegt in einem unsymmetrischen Cyanin das Absorptionsmaximum etwa im arithmetischen Mittel der Maxima der beiden symmetrischen Stammtypen, wenn die beiden Endgruppen trotz verschiedener Struktur den gleichen elektronischen Einfluß auf die Methinkette ausüben, das heißt gleich basisch sind. Ist die Basizität verschieden, so liegt das Maximum bei kürzeren Wellen als das arithmetische Mittel angibt. Abweichungen nach längeren Wellen sollten nicht vorkommen.

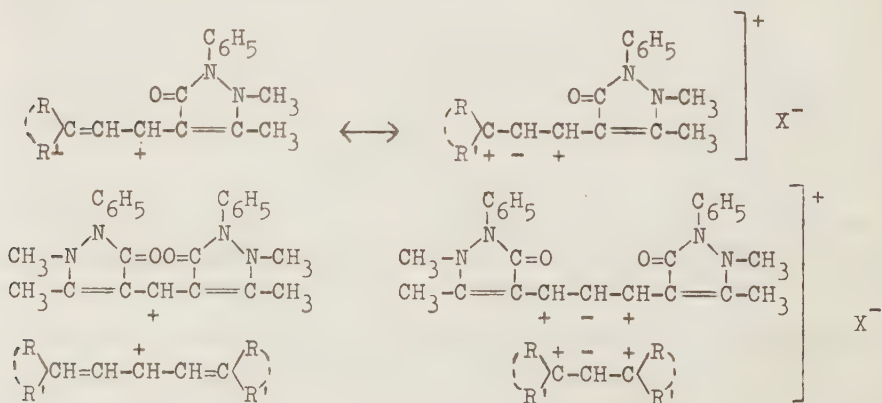
Berechnet man nun bei unsymmetrischen Cyaninen den Mittelwert aus derartigen, bei zu kurzen Wellenlängen liegenden Absorptionsmaxima, so ist es verständlich, daß die Differenz zwischen berechneten und experimentell gefundenen Absorptionsmaxima oftmals sehr beträchtlich ist. Der berechnete Mittelwert liegt dann unter dem experimentell gefundenen. Am Beispiel des folgenden von L. Soder und R. Wizinger (34) dargestellten asymmetrischen Methinfarbstoffes sei diese Erscheinung verdeutlicht:



Errechnet man den Mittelwert für diesen Farbstoff aus dem Maxi-

mum des Dithyliummonomethins (514 mμ) und dem des Vinylenhomologen des Michler'schen Hydrolblaus (692 mμ), so erhält man $\lambda_{\max}$ 603 mμ. Das experimentell gefundene Maximum liegt aber bei 644 mμ. Es liegt also eindeutig eine bathochrome Verschiebung um den beachtlichen Betrag von + 41 mμ vor. Damit soll nicht behauptet werden, daß die Mittelwertsregel durchbrochen sei, sondern vielmehr, daß sich im Monomethin ein Einfluß geltend macht, welcher bewirkt, daß dieses eigentlich bei zu kurzen Wellen absorbiert. Errechnet man das Maximum aus dem des Trimethins (666 mμ) und dem des Michler'schen Hydrolblaus (610 mμ), so erhält man $\lambda_{\max}$ 638 mμ. Die Abweichung nach längeren Wellen ist jetzt nur noch + 6 mμ, was darauf hin deutet, daß im Trimethin die Störung weitgehend behoben ist.

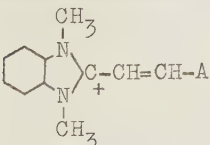
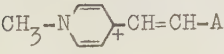
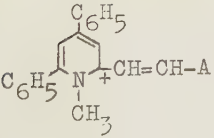
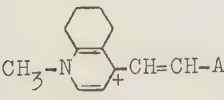
Betrachten wir nach diesen mehr allgemeinen Darlegungen das Verhalten der unsymmetrischen Antipyrylmethine. Da die zu untersuchenden Verbindungen Dimethine sind, sind sie als Hybrid aus dem symmetrischen Antipyrylmonomethin und dem Trimethin der anderen Komponente oder als Hybrid aus dem Diantipyryltrimethin und dem symmetrischen Monomethin der anderen Komponente aufzufassen und zu berechnen.

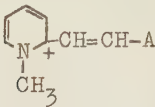
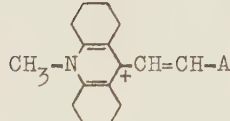
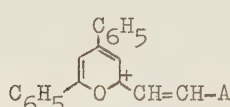
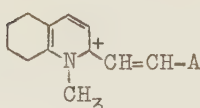
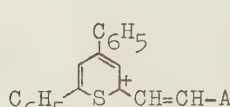
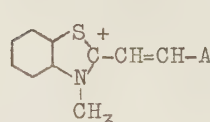
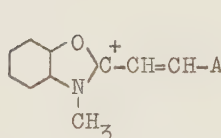
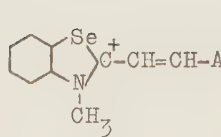
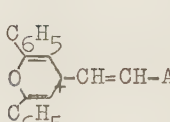


Aus den Abweichungen von den berechneten Mittelwerten können wir Rückschlüsse auf die Basizität des Antipyrylrestes ziehen. Denn je verschiedener basisch die Endglieder einer Methinkette sind, desto größer sind die hypsochromen Abweichungen vom Mittelwert. G.L.S. Brooker und seine Mitarbeiter (35) haben die Abweichung (Deviation) als ein Maß für die Basizität erkannt. Diese Regel wurde auf eine große Anzahl asymmetrischer Polymethinfarbstoffe angewandt. Aus diesen Untersuchungen konnte eine Klassifizierung vieler heterocyclischer Systeme nach ihrem relativen Basizitäten vorgenommen werden.

Berechnung der Mittelwerte der unsymmetrischen Antipyrylcyanine:

- a) berechnet aus Diantipyrylmonomethin mit $\lambda_{\max}$ 415 m μ und dem symmetrischen Trimethin der anderen Komponente.
- b) berechnet aus Diantipyryltrimethin mit $\lambda_{\max}$ 526 m μ und dem symmetrischen Monomethin der anderen Komponente.

Farbstoffkation	$\lambda_{\max}$ in m μ	Berech. $\lambda_{\max}$ in m μ		Abweichung m μ	
		a	b	a	b
VIII 	331	457,5	456	-126,5	-125
XV 	400	510,5	514,5	-110,5	-114,5
XXI 	412	522	-----	-110	
XIII 	456	559,5	558	-103,5	-102

	Farbstoffkation	$\lambda_{\max}$ in μ	Berech. $\lambda_{\max}$ in μ		Abweichung	
			a	b	a in μ	b
XIV		385	487,5	490,5	-102,5	-105,5
XVII		531	610	603	- 79	- 72
XIX		535	612,5	594,5	- 77,5	- 59,5
XII		442	510	525,5	- 68	- 83,5
XX		551	617,5	-----	- 66,5	-----
X		428	486	474	- 58	- 46
IX		408	450	448	- 42	- 40
XI		437	-----	478	-----	- 41
XXIV		521	560	563	- 39	- 41

Farbstoffkation	$\lambda_{\max}$ in m μ	Berech. $\lambda_{\max}$ in m μ		Abweichung in m μ	
		a	b	a	b
VII	450 -	480	480	- 30	- 30
XXV	553	584	577	- 31	- 24
XXVI	535	560	563	- 25	- 28
XXII	544	557,5	548	- 13,5	- 4
XXXIII	534	540,5	520	+ 6,5	- 16
XVI	580	560	587	+ 20	- 7

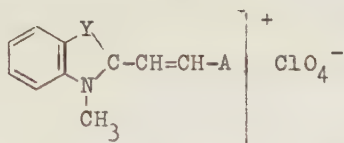
Die Farbstoffe sind geordnet nach sinkender negativer Abweichung vom berechneten Mittelwert (a).

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, ist die Abweichung bei den unsymmetrischen Cyaninen, die aus dem Antipyrylrest und aus stark basischen Heterocyclen, wie den Pyridinderivaten (in XIII, XIV, XV, XXI) oder aus dem N,N'-Dimethylbenzimidazol (VII) aufgebaut sind, recht groß, etwa 164,5 bis 93 m μ . Bei den wesentlich schwächer basischen Heterocyclen wie dem [9-Xanthylium-]4-antipyryl-dimethin-perchlorat (XVI) oder dem [2-(4-Phenyl-5 β -benzopyrylium-)] [4-antipyryl-]dimethin-perchlorat (XXII) beträgt die Differenz zum berechneten Wert nur noch 6 bzw. 3 m μ , so daß wir sagen können, in einem Methinfarbstoff hat der Antipyrylrest etwa den elektronischen Einfluß oder die Basizität des Xanthyliumrestes oder des ähnlich gebauten 4-Phenylbenzopyrylrestes oder des 5-Methylbenzdithyliumrestes.

Bei großen Basizitätsunterschieden der Endglieder und damit stark asymmetrischer Ladungsverteilung kommt es vor, daß ein unsymmetrisches Cyanin bei noch kürzeren Wellen absorbiert als das weniger tieffarbige der beiden symmetrischen Stammcyanine, aus denen es zusammengesetzt ist. Dies ist, wie aus der obigen Tabelle zu ersehen ist, bei den Farbstoffen VII, XIV, XV und XXI der Fall.

Nach diesem allgemeinen Überblick, der uns zu einer grob angenäherten Erfassung des Einflusses des Antipyrylrestes auf die Methinkette geführt hat, wollen wir nun einzelne Gruppen nahe mit einander verwandter Farbstoffe einer speziellen Betrachtung unterziehen. Wir beginnen mit den unsymmetrischen Antipyrylmethinen, die als Endglied den Benzoxazol-, Benzthiazol- und ähnliche heterocyclische Ringe enthalten, also die Ringsysteme, welche wir in den klassischen Beispielen der Polymethinchemie

begegnen. Wir ordnen nach steigender Größe der experimentell gefundenen Absorptionsmaxima:

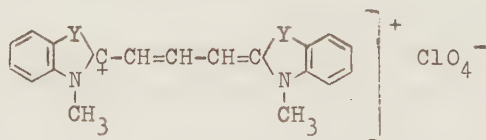


Farbst.	- Y -	$\lambda_{\max}$ in m μ	Mittelwertsabweichung in m μ	
			a	b
VII	$>\text{N}-\text{CH}_3$	331	-126,5	-125
VIII	-O-	408	- 42	- 40
IX	-S-	428	- 58	- 46
X	-Se-	437		- 41
XI	$>\text{C}(\text{CH}_3)_2$	450	- 30	- 30

Wir stellen einen zunehmenden bathochromen Effekt durch die Variation von Y in der Reihenfolge Y = $>\text{N}-\text{CH}_3$ (VII, 331 m μ), Y = -O- (VIII, 408 m μ), Y = -S- (IX, 428 m μ), Y = -Se- (X, 437m μ) und Y = $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (XI, 450 m μ) fest.

Wenn auch Basizitätsmessungen noch nicht vorliegen, dürfen wir doch annehmen, daß die Basizität des heterocyclischen Endgliedes abnimmt in der Reihenfolge Benzimidazolium-, Benzoxazolium-, Benzthiazolium-, Benzselenazoliumsystem zum Indoliniumsystem. So würde die Zunahme der Farbtiefe mit der Abnahme der Differenz der Basizität des heterocyclischen Systems gegenüber derjenigen des Antipyrylrestes in bester Übereinstimmung stehen mit der Auffassung Brookers. Ein Blick auf die Differenzenzahlen zeigt uns allerdings, daß keine völlige Parallelität vorliegt. Hier gibt es Schwankungen bei dem Benzoxazol-, Benzthiazol- und Benzselenazolfarbstoff. Wir müssen uns oben vergegenwärtigen, daß der farbvertiefende Einfluß eines Auxochroms mit der basi-

zitätsverstärkende, Wirkung nicht immer parallel geht. Es sei nur erinnert an die drei klassischen Farbstoffe Parafuchsin, Kristallviolett und Anilinblau. Die Aminogruppe und die Dimethylaminogruppe sind stärkere Elektronendonoren als die Phenylaminogruppe und doch wirkt die Phenylaminogruppe stärker bathochrom als die Dimethylaminogruppe. Die Methoxygruppe ist ein stärkerer Elektronendonator als die Methylmerkapto-gruppe. Das p,p'-Dimethoxytriphenylcarbenium-perchlorat ist hydrolysenbeständiger als das p,p'-Dimethylmerkaptotriphenylcarbenium-perchlorat. Dabei ist ersteres in Eisessiglösung rotorange (501 mμ), das Letztere aber grünblau (599 mμ) (36). In ihrer farbvertiefenden Wirkung kommt die Methylmerkapto-gruppe der Dimethylaminogruppe sehr nahe (Malachitgrün, $\lambda_{\max}$ 619 mμ). Das Malachitgrün hydrolysiert in Wasser praktisch nicht. Wir stellen auch fest, daß in der Reihe der symmetrischen Cyanine die Farbtiefe keineswegs mit der Basizität der Endglieder parallel geht. Dies sei am Beispiel der wichtigsten Trimethine dargelegt:



- Y -	$\lambda_{\max}$ in mμ
- O -	485
N(CH ₃) ₂	500
C(CH ₃) ₂	545
- S -	557

Die zunehmende bathochrome Verschiebung durch Ringschluß mit den Heteroatomen N, O, S wird auch in der Reihe der asymmetrischen Antipyrylmethine, die als Endglied den N-Methyl-4,6-di-

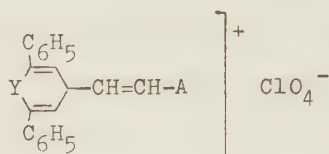
phenylpyridinring XXI, 412 m μ), den 4,6-Diphenylpyridinring (XXI a, 416 m μ), den 4,6-Diphenylpyryliumkern (XIX, 538 m μ) und den 4,6-Diphenylthiopyrylrest (XX, 552 m μ) tragen deutlich.

Farbst.	-Y-	$\lambda_{\max}$ in m μ
XXI	>N-CH_3	412
XXIa	>N-H	416
XIX	-O-	538
XX	-S-	552

Wie es in der Reihe der Pyridinium-, Pyrylium- und Thiopyrylium-Farbsalze die Regel ist, nimmt die Farbtiefe vom Pyridinium- zum Pyrylium- und zum Thiopyrylium-Farbsalz zu. Dies scheint naheliegend zu sein, weil in der gleichen Reihenfolge die Farbtiefe der symmetrischen Cyanine ansteigt. Der Effekt wird noch dadurch verstärkt, daß die negative Abweichung vom Mittelwert in der gleichen Reihenfolge zunimmt. Der Basizitätsunterschied gegenüber der Antipyrylgruppe ist am stärksten in der Pyridiniumreihe und nimmt ab beim Übergang zur Pyrylium- und noch mehr zur Thiopyryliumreihe. So ordnet sich diese Gruppe gut in unsere gegenwärtigen Anschauungen ein.

In der Reihe der entsprechenden β -verknüpften Farbstoffe konnten wir leider den Farbstoff mit $Y = \text{>N-CH}_3$ oder $Y = \text{>N-H}$ aus Mangel an 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz nicht darstellen, so daß wir nur den 2,6-Diphenylpyryliumfarbstoff (XXIV, 522 m μ)

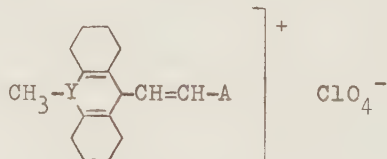
und den 2,6-Diphenylthiopyryliumfarbstoff (XXV, 554 mμ) aufführen können;



Farbst.	- Y -	λ_{max} in mμ
XXIV	- O -	522
XXV	- S -	554

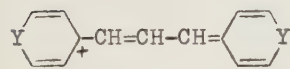
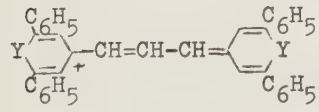
Auch diese beiden Beispiele passen also ins Bild.

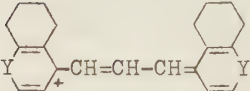
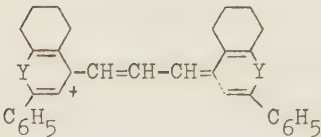
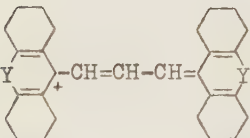
Werden in der obigen Reihe die Phenylkerne in 2- und 6-Stellung durch in 2,3- bzw. 5,6-Stellung anellierte Benzolringe ersetzt, so gelangen wir in die Reihe der symmetrischen Antipyrylacridinium- (XVII, 531 mμ), Antipyrylxanthylum- (XVI, 580 mμ) und Antipyrylthioxanthylummethine (XVIII, 631 mμ). Wegen der leichten Zersetzlichkeit des [9-Thioxanthylum-][4-antipyryl-]dimethin-perchlorats (XVIII) beim Umkristallisieren, ließ sich der Farbstoff nicht analysenrein darstellen, so daß wir uns mit einem qualitativen Spektrum begnügen mußten:



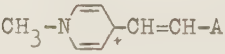
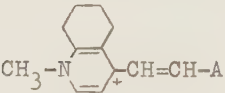
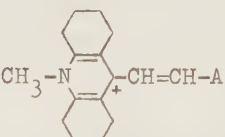
Farbst.	- Y -	λ_{max} in mμ
XVII	N-CH ₃	531
XVI	- O -	580
XVIII	- S -	631

Wir bemerken zunächst, daß sich das Maximum in der Reihenfolge $Y = N-CH_3$, $Y = O$ und $Y = S$ verschiebt. Leider ist das symmetrische Thioxanthylumtrimethin noch nicht bekannt. Nach Vorversuchen, die von A.Grüne und R.Wizinger vor über 30 Jahren (37) durchgeführt wurden, scheinen die symmetrischen Thioxanthylummethine bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig zu sein. Sehr wahrscheinlich spalten sie Säure ab unter Bildung von Allenen, die sich rasch weiter verändern. Dies ist auch bei den Di-, Tri- und Tetraphenylmethinen der Fall. K.Haffner (38) ist es vor einigen Jahren gelungen, die symmetrischen Diphenylmethine zu fassen, doch waren diese nur unterhalb $-40^{\circ} C$ beständig. Außerdem fehlen die unsubstituierten, symmetrischen δ -Pyrilo- und δ -Thiopyrylomethine. Infolge dessen können in der Pyrylium- und Thiopyryliumreihe keine Angaben über die bathochrome Wirkung der Phenylierung in den α -Stellungen und der Anellierung von Benzolringen gemacht werden. In der δ -Pyridinoreihe wirkt die Anellierung wesentlich stärker als die Phenylierung in den α -Stellungen. R.Wizinger und W.Haldemann (39) untersuchten dieses Phänomen in einer Arbeit über Pyrylo- und Pyridinomethine. Bei den symmetrischen Methinen der δ -Pyryloreihe wirken aber Anellierung und Phenylierung etwa gleich.

Methinkation	λ_{max}	für $Y = N-CH_3$, für $Y = -O-$ in mp
	603	fehlt
	642	680

Methinkation		$\lambda_{\max}$ für Y = >N-CH ₃ , für Y = - O- in mμ.	
		706	fehlt
		723	705
		810	703

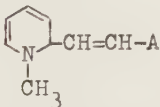
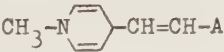
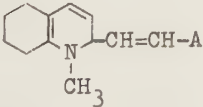
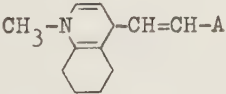
Nach diesen Feststellungen erscheint eine Prognose über die voraussichtlichen Verhältnisse in der Thiopyryliumreihe gewagt.

XV		+ ClO ₄ ⁻	$\lambda_{\max}$ 400 mμ
XIII		+ ClO ₄ ⁻	456 mμ
XVII		+ ClO ₄ ⁻	531 mμ

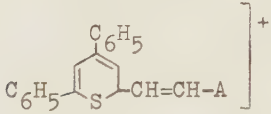
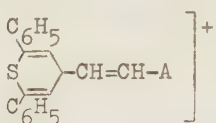
Nachdem wir festgestellt haben, daß die symmetrische Anellierung von Benzolringen beim Übergang vom δ -Pyridinotrimethin zum γ -Chinolino- und Acridinotrimethin einen bathochromen Effekt von je rund 100 mμ zur Folge hat, erscheint uns die bathochrome Wirkung der Anellierung bei den entsprechenden unsymmetrischen Antipyrylmethinen nicht erstaunlich. Da die beidseitige Anellierung um rund 100 mμ das Absorptionsmaximum nach längeren

Wellen verschiebt, darf man schätzen, daß nur einseitige Anellierung in etwa einen halb so starken bathochromen Effekt, also einen solchen von rund 50 m μ nach sich zieht. Die Effekte sind in Wirklichkeit etwas größer. Dies rührt daher, daß das Chinoliniumsystem etwas schwächer, das Acridiniumsystem aber sehr merklich weniger basisch ist als das Pyridiniumsystem. Demzufolge werden die Abweichungen unter den Mittelwert geringer und damit der bathochrome Effekt der Anellierung noch verstärkt.

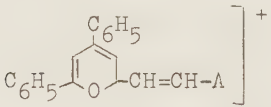
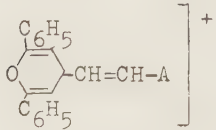
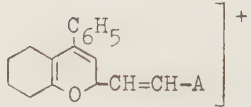
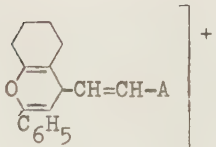
Betrachten wir als nächstes das Verhalten der Absorptionsmaxima asymmetrischer Antipyrylmethine, bei denen der andere Heterocyclus einmal α -ständig und einmal γ -ständig mit der Antipyrylvinkette verknüpft ist. Der Einfluß der Verknüpfung ist nicht einheitlich. Bei den Pyridin- und Chinolinabkömmlingen wirkt der Übergang von der α -Verknüpfung zur γ -Verknüpfung bathochrom, wie die folgende Tabelle zeigt:

Farbstoff	Farbstoffkation	$\lambda_{\max}$ in m μ	bathochrom. Effekt
XIV		385	15 m μ
XV		400	
XII		442	14 m μ
XIII		456	

Bei den von uns dargestellten Diphenylthiopyrylium-antipyrylme-
thinen XX und XXV ist ein Unterschied zwischen der Verknüpfung
in 2- bzw. 4-Stellung praktisch nicht vorhanden:

Nr.	Farbstoffe		$\lambda_{\max}$ in m μ	bathochrom. Effekt
XX		ClO_4^-	551	
XXV		ClO_4^-	553	2 m μ

Die Diphenylpyrylium-antipyrylmethine XIX und XXIV und die ent-
sprechenden Phenylbenzopyryliumfarbstoffe XXII und XXVI zeigen
das entgegengesetzte Verhalten wie die erwähnten Pyridiniumde-
rivat. Hier absorbieren die in 4-Stellung verknüpften Farbsal-
ze bei kürzeren Wellen als die in 2-Stellung verknüpften.

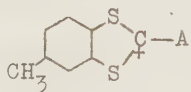
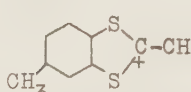
XIX		ClO_4^-	535	
XXIV		ClO_4^-	521	14 m μ
XXII		ClO_4^-	544	
XXVI		ClO_4^-	535	9 m μ

In der Reihe der 2,4,6-Triarylpyridinium-, 2,4,6-Triarylpyrylium- und 2,4,6-Triarylthiopyryliumsalzen hat sich ergeben, daß bei den Pyridiniumsalzen die Einführung eines Auxochroms in die Parastellung des γ -ständigen Benzolrings stärker bathochrom wirkt als bei den α -Isomeren. In der Pyrylium- und Thiopyryliumreihe kehren sich die Verhältnisse um. In seinem Bericht über die Inversion der Auxochrome auf dem internationalen Symposium über Farbenchemie in Basel 1960, hat R. Wizinger dargelegt, daß es sich hier um einen Sonderfall der Inversion der Auxochrome handelt. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle den Erklärungsversuch erneut darzulegen. Der interessierte Leser sei auf die Veröffentlichung von R. Wizinger in der Chimia verwiesen (40).

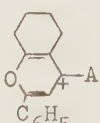
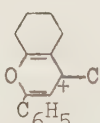
Vergleicht man unsere Antipyrylcarbeniumfarbsalze ohne Vinylengruppen mit den entsprechenden vinylogen Dimethinen, so erkennt man, daß der Vinylensprung stark variiert. Der Vinylensprung von nahezu 100 m μ zwischen den Farbstoffen XXIX und XXV weist auf die Möglichkeit hin, daß sich der Diphenylthiopyryliumring und der Antipyrylrest im Farbsalz XXIX koplanar zu einander einstellen können.

Nr.	Farbstoffe	$\lambda_{\max}$ in m μ	Vinylensprung in m μ
XXIX	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{A} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{ClO}_4^-$	462	91
XXV	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH=CH-A} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{ClO}_4^-$	553	

Der Übergang vom Dithiylumfarbstoff XXXII zu seinem Vinylanologen XXXIII weist sogar einen Vinylensprung von 113 mμ auf. Dieser zu große Vinylensprung ist zur Zeit noch nicht erklärbar. Die Beteiligung tripolarer Grenzstrukturen, die nach A. van Dor-mael (33) das Absinken des Absorptionsmaximums beim symmetrischen Dithiylummonomethin verursachen soll, ist beim Hybrid des Di-thiylum-antipyryl-farbsalzes XXXII mit seiner asymmetrischen Ladungsverteilung unwahrscheinlich.

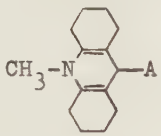
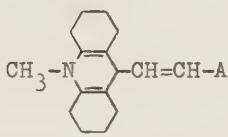
Nr.	Farbstoffe		$\lambda_{\max}$ in mμ	Vinylensprung in mμ
XXXII		$\left. \begin{array}{c} \text{+} \\ \text{ClO}_4^- \end{array} \right]$	422	113
XXXIII		$\left. \begin{array}{c} \text{+} \\ \text{ClO}_4^- \end{array} \right]$	535	

Bei den Flavylumfarbstoffen XXVIII und XXVI beträgt die beobachtete Differenz nur noch 59 mμ, was auf ein möglicherweise durch sterische Hinderung bedingtes, zu langwelliges Absorptionsmaximum hinweist.

XXVIII		$\left. \begin{array}{c} \text{+} \\ \text{ClO}_4^- \end{array} \right]$	476	59
XXVI		$\left. \begin{array}{c} \text{+} \\ \text{ClO}_4^- \end{array} \right]$	535	

Vergleicht man jedoch das Acridinium-antipyryl-farbsalz XXVII mit seinem Vinylgen XVII, so stellt man wieder eine Vergrößerung des Vinylensprunges auf 82 mμ fest, was dem Erklärungsver-

versuch bei dem vorausgegangenen Farbstoffpaar entgegengesetzt ist.

Nr.	Farbstoffe		$\lambda_{\max}$ in m μ	Vinylensprung in m μ
XXVII		+	449	82
XVII		+	531	

Ordnen wir nach steigendem Vinylensprung, so ergibt sich folgende Reihenfolge:

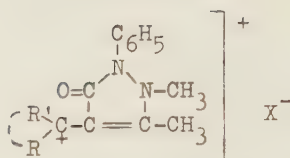
Flavylium-antipyryl-farbstoffe mit	59 m μ
Acridinium-antipyryl-	" " 82 m μ
4-Thiopyrylium-antipyryl-	" " 91 m μ
Dithylium-antipyryl-	" " 113 m μ

Es scheint uns nicht zulässig, aus diesen wenigen Beispielen bindende theoretische Schlußfolgerungen abzuleiten. Hingewiesen sei auf die Tatsache, daß die Größe der ersten Vinylensprünge bei den symmetrischen Cyaninen der Größe der Vinylensprünge bei unseren 4-Styrylsalzen in etwa konform geht. Die Werte für die Vinylensprünge der symmetrischen Cyanine sind folgende:

Flavyliumcyanin	105 m μ
Acridiniumcyanin	125 m μ
4-Thiopyryliumcyanin	125 m μ
Dithyliumcyanin	152 m μ

Ob hier aber wirklich ein innerer Zusammenhang besteht, möchten wir vorläufig nicht entscheiden. Das Gebiet der Farbstoffe des

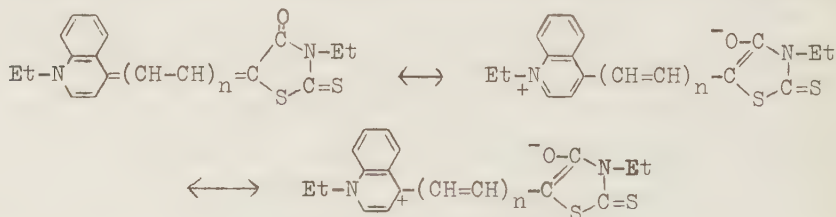
des Typs



muß zweifellos

noch weiter ausgebaut werden. Besonders wertvoll wäre die Synthese von Farbsalzen in denen R und R' Arylgruppen mit oder ohne Auxochrome wären, weil dann die Möglichkeit zum Vergleich mit den entsprechenden Di- und Triphenyl- methanfarbstoffen gegeben wäre.

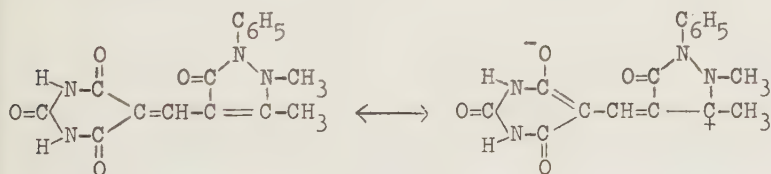
Betrachten wir als nächste Gruppe die Antipyrylmerocyanine, die nach außen hin keine Ladung tragen, jedoch als Zwitterion vorliegen können. Der Grad der Polarisierung im Grundzustand ist einerseits abhängig von den beiden Endgliedern an der Methinkette, andererseits auch von der Polarität des Lösungsmittels. Ist das eine Endglied eines Merocyanins stark basisch, so ist die zwitterionische Form stark ausgeprägt, oftmals sogar energetisch gleichwertig mit der unpolaren Form. Als Beispiel sei hier das 4-N-Äthylchinolin- 3-N-Äthylrhodanin- merocyanin (41) erwähnt:



Wenn die Basizität und die Acidität der Endgruppen nicht ausreicht, um diesen Zustand energetischer Gleichwertigkeit herbeizuführen, so überwiegt die unpolare Struktur. Wir haben dann ein unsymmetrisches Konjugationssystem, das dem der stark asymmetri-

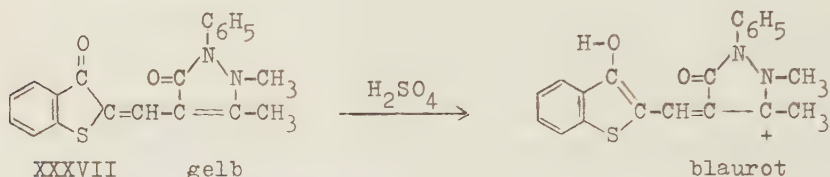
schen Cyanine entspricht. Im Gegensatz zu den symmetrischen Cyaninen ist für diese Merocyanine eine starke Abhängigkeit der Lage der Absorptionsbanden von der Polarität der Lösungsmittel beobachtet worden. Die polaren Lösungsmittel bewirken gegenüber den unpolaren eine bathochrome Verschiebung der Maxima, da die polaren Lösungsmittel durch ihre dielektrischen Eigenschaften und ihr Solvatationsvermögen die zwitterionische Struktur energetisch stabilisieren (42).

Das durch Kondensation von Barbitursäure mit Antipyrinaldehyd dargestellte Merocyanin dürfte im Grundzustand in der zwitterionischen Form vorliegen, denn es ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder Äther unlöslich. In den polaren Lösungsmitteln Chloroform, Äthanol, Aceton, Eisessig und selbst konz. Schwefelsäure löst es sich ohne auffällige Unterschiede gelb.

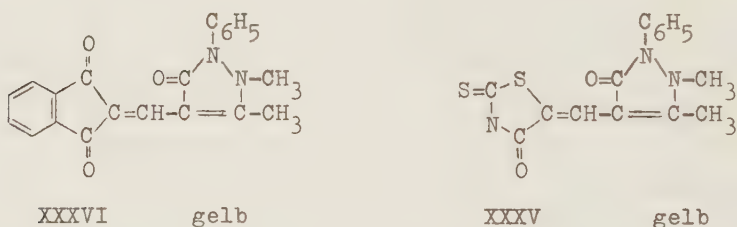


Im Gegensatz hierzu steht das in Benzol gut lösliche Merocyanin XXXVII, das als Endglied den 2-Oxythionaphtenrest trägt. Im unangeregten Grundzustand dürfte die unpolare Form vorliegen. Die Lösungsfarben der Substanz in Benzol, Chloroform, Äthanol, Aceton und Eisessig sind gelb bis orange, in konz. Schwefelsäure jedoch erhält man eine intensiv blaurote Lösung. Die intensiv blaurote Farbe dürfte von der protonierten und dadurch stark polaren Struktur herrühren, da nun der starke Carbenium-chromo-

phor über ein Doppelbindungssystem mit dem Auxochrom -OH in Verbindung steht;

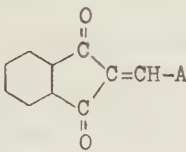
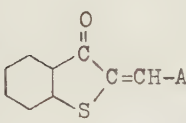
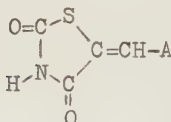
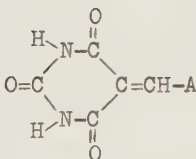


Bei den Merocyaninen, bei denen der Formylantipyrylrest mit dem Indandion bzw. mit dem Rhodanin zu den Farbstoffen XXXVI und XXXV verknüpft ist, sind die erwähnten Effekte nicht so stark ausgeprägt. Sie sind beide sowohl in polaren wie in unpolaren Lösungsmitteln mit gelber Farbe gut löslich.



Die Berechnung der Mittelwerte der Antipyrylmerocyanine aus dem Diantipyrylmonomethin mit $\lambda_{\max}$ 415 m μ und dem anionischen, symmetrischen Monomethin der anderen Komponente ergibt folgendes, auf der nächsten Seite dargestelltes Bild. Auch hier ist das Material noch zu wenig umfangreich, um allgemein gültige Aussagen machen zu können. Es wäre dringend zu wünschen, daß auch diese Körperklasse weiter ausgebaut würde, einmal durch Variation des sauren Endgliedes und zweitens durch Verlängerung der Methinkette. Dies muß aber einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die Mittelwerte der Antipyrylmerocyanine und ihre Abweichungen:

Nr.	Farbstoff	$\lambda_{\max}$ in m μ	Berechn. Mittelwert	Abweichung in m μ
XXXVI		417	$\frac{415 + 470}{2} = 442,5$	- 25,5
XXXVII		471	$\frac{415 + 600}{2} = 507,5$	- 36,5
XXXV		411	$\frac{415 + 542}{2} = 478,5$	- 67,5
XXXIV		409	$\frac{415 + 413}{2} = 414$	- 5

Abschließend sei nochmals betont, wie außerordentlich wichtig für die weitere Erforschung der Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe, und zwar nicht nur auf dem Methingebiet, es wäre, wenn von berufener physikalisch-chemischer Seite aus endlich einmal sorgfältige Basizitäts- und Aciditätsbestimmungen der in Frage kommenden Komponenten vorgenommen würden.

4. Experimenteller Teil.

I. Antipyrin-4-aldehyd.

Nach J. Ledrut, Bull. soc. chim. France 1961/704

14,6 g Dimethylformamid werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 25 ml Chloroform und 25 ml Toluol gemischt. Zu dieser Lösung gibt man unter Rühren bei 10°C 33,75 g Phosphoroxychlorid. Man kühlt die Lösung auf $0 - 5^{\circ}$ ab und gibt unter Rühren während 2 Std. eine Lösung von 37,5 g Antipyrin in 50 ml Chloroform und 50 ml Toluol zu. Nach Beendigung der Zugabe erwärmt man die Mischung während $3\frac{1}{2}$ Std. auf $60 - 65^{\circ}$. Man läßt über Nacht stehen, zersetzt mit 500 ml Eiswasser und gibt Natriumbicarbonat bis pH 7 zu. Man extrahiert den Antipyrinaldehyd mit 5×100 ml Chloroform, wäscht mit gesättigter, neutraler NaCl-Lösung, trocknet mit MgSO_4 und fällt den Aldehyd durch Zugabe von 2,5 l Petroläther. Man saugt ab, trocknet und kristallisiert aus Tetrahydrofuran um. Ausbeute 80%. Weiße Kristalle, Smp. $162-63^{\circ}$.

II a. Diantipyrylmethan.

In Anlehnung an A. Schuftan, Ber. 28/1181 (1895), mit einigen Abänderungen. 3,8 g (= 0,02 Mol.) ^{Antipyrin} und zwei ml wässrige Formaldehydlösung (39%ig) werden in 15 ml Eisessig 2 Std. am Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen und bringt das Reaktionsgemisch durch Anreiben zur Kristallisation. Die weiße Kristallmasse wird aus Benzol umkristallisiert, getrocknet (bei 130°) und noch mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Smp. $179 - 80^{\circ}$.

II b. Diantipyrylmonomethin-perchlorat.

Zu einer Lösung von Triphenylmethyl-perchlorat in Eisessig, die aus einer Lösung von Triphenylchlormethan in Eisessig durch Zugabe von 70%iger Perchlorsäure erhalten wurde, wurde in Eisessig

gelöstes Diantipyrilmethan zugegeben und leicht erhitzt, die dunkelgelbe Lösung wurde reiner hellgelb. Sie wurde am Vakuum zur Trockene eingedampft und in Benzol aufgenommen. Es wurde vom unlöslichen Rückstand, der eine gelbbraunliche Masse darstellte, abfiltriert. In dem Benzolfiltrat ließ sich Triphenylmethan nachweisen. Der Rückstand ließ sich leider zu keinem einheitlichen Produkt aufarbeiten. Das Spektrum der Reaktionslösung wies ein sehr deutliches Maximum bei 415 mμ auf, während die beiden Maxima des Triphenylmethylenkations nicht mehr zu sehen waren.

III . Dimethylenamin des 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5-al-4.

Entsprechend der Darstellung von Antipyrinaldehyd nach der Vorschrift von J. Ledrut und seinen Mitarbeitern. Siehe unter II a. Man erhält ein gelblich, kristallines Produkt, das mehrmals aus Benzol umkristallisiert wird. Smp. 134 - 35°. Ausbeute ca. 75%.

$C_{13}H_{15}ON_3$	ber.	C 68,09	H 6,59	N 18,23 %
(229,27)	gef.	68,2	6,7	18,2 %

IV. 4,4'-Diantipyriltrimethin-perchlorat.

Es wurden 0,45 g Antipyrinaldehyd und 0,1 g Malonsäure in 10 ml Eisessig unter Zusatz von 2 ml konz. Salzsäure gelöst, dann wurde das Gemisch zum Sieden erhitzt bis die Farbe nicht mehr tiefer blaurot wurde, was nach ca. 15 - 30 Min. der Fall war. Das Reaktionsgemisch wurde in mit Perchlorsäure angesäuertes Eiswasser eingerührt, wobei ein blauroter Niederschlag ausfiel. Das wiederholte Umkristallisieren aus den verschiedenen Lösungsmitteln führte zu keinem einheitlichen, analysenreinen Produkt. Das Spektrum der erhaltenen Substanz wies eine steile Absorptionsbande auf, deren Maximum bei 526 mμ lag. Zu dem gleichen Ergebnis kamen wir, als wir Antipyrinaldehyd mit dem gemischten Anhydrid

aus Borsäure und Essigsäure in Essigsäureanhydrid kurz zum Sieden erhitzten und dann - wie oben erwähnt - weiter aufarbeiteten. Das Spektrum war mit obigem identisch.

Das gleiche blaurote Produkt^{erhielten wir,} als wir äquimolekulare Mengen von Antipyrilacrylsäure und Antipyrinaldehyd in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Perchlorsäure und etwas Essigsäureanhydrid erhitzten. Auch das hieraus isolierte Produkt war nicht einheitlich. Das Spektrum zeigte - wie die vorigen Spektren - eine schmale Absorptionsbande mit einem Maximum bei 526 mμ.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des Diantipyriltrimethin-perchlorats war die Umsetzung von Antipyrin mit Malondialdehyddianilid-hydrochlorid: 0,13 g Malondialdehyddianilid-hydrochlorid und 0,11 g Antipyrin wurden in 20 ml Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumperchlorat erhitzt bis die Reaktion begann. Nach beendeter Reaktion wurde noch 5 Min. am Rückfluß gekocht. Die blaurote Reaktionslösung wurde in der gleichen Weise wie oben aufgearbeitet, führte aber auch zu keinem besseren Ergebnis als die andere Methode. Das Spektrum zeigte das gleiche Bild wie die anderen. Das Maximum lag bei 525 mμ.

Anstatt die Reaktionslösungen in kalte verdünnte Säure einzurühren, konnte man die Produkte mit Äther als Öle abscheiden. Durch mehrmalige Aufnahme in Eisessig und Abscheiden mit Äther versuchten wir, das Produkt zu reinigen. Auch das führte leider nicht zum Ziel.

V. 4-Antipyrilacrylsäure.

Nach J. Ledrut, Bull. soc. chim. France 17/786 (1950)

8 g Antipyrinaldehyd, 6,5 g Malonsäure, 20 ml Pyridin und 0,2 ml Piperidin werden 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt; dabei tritt

CO₂-Entwicklung auf. Wenn die CO₂-Entwicklung zu Ende ist, wird mit Sodalösung aufgenommen. Man extrahiert die wässrige Lösung mehrmals mit Chloroform. Die wässrige Lösung wird mit Salzsäure angesäuert (Kongorot), dabei scheidet sich die Säure als weißer Niederschlag ab, der abgesaugt wird. Eine weitere Menge Säure erhält man, indem man die saure, wässrige Lösung mit Chloroform extrahiert. Die Säure wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Smp. 208 - 10°. Ausbeute ca. 50%.

VI. 4,4'-Diantipyrilpentamethin-perchlorat.

1,4 g Pyridindinitrochlorbenzol und 2 g Antipyrin wurden in 100 ml Äthanol gelöst. Dann wurde 20%ige Natronlauge zugegeben, bis die Lösung intensiv rotviolett war (2-3 ml). Danach wurde konz. Salzsäure im Überschuß zugegeben, wodurch Farbumschlag nach orangerot eintrat. Es wurde 1 Std. am Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe langsam nach dunkelgrün veränderte. Das Reaktionsgemisch wurde am Vakuum auf die Hälfte eingeeengt und dann in halbkonzentrierte Perchlorsäure eingegossen. Dabei fiel ein grüner Niederschlag aus, dessen Lösung in Eisessig bei 606 mμ sein Maximum hatte. Das grüne Produkt veränderte sich an der Luft schnell. Beim Versuch, das Produkt umzukristallisieren, veränderte sich die Lösung mehr und mehr nach braun.

VII. [2-(1,3-Dimethylbenzimidazolium-)] [4-antipyril-] dimethin-perchlorat.

1,3g (0,005 Mol) Trimethylbenzimidazolium-perchlorat und 1,3g (0,006 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 70 ml Methanol und 2 ml Piperidin 7 Std. am Rückfluß gekocht. Die Lösung färbt sich langsam orangegelb. Man läßt abkühlen, wobei sich 1,5g gelbe Kristalle abscheiden, die mehrmals aus Äthanol umkristallisiert werden.

Feine gelbe Kristalle, Smp.: 247 - 50°.

Lösungsfarben: in Eisessig, Aceton, Äthanol und Chloroform gelb,
in konz. Schwefelsäure farblos.

$C_{22}H_{23}N_4O_5Cl$	ber.	C 57,58	H 5,05	N 12,21	Cl 7,73 %
(458,90)	gef.	57,79	5,30	12,21	7,69 %

Spektrum in Eg. Max. 331 mμ (4,13); 278 mμ (4,079);

Min. 296 mμ (3,987).

VIII. [2-(N-Methylbenzoxazolium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

1,1 g Antipyrinaldehyd (0,005 Mol.) werden in 60 ml Essigsäureanhydrid und 60 ml Essigsäure heiß gelöst. Zu der Lösung tropft man 1,3 g (0,005 Mol.) 1,2-Dimethylbenzoxazolium-perchlorat, gelöst in Eisessig langsam zu. Das Reaktionsgemisch wird dunkelgelb bis orange. Man läßt drei Stunden leicht am Rückfluß kochen, dampft am Vakuum zur Trockne ein, nimmt in Äthanol auf und läßt zur Kristallisation stehen. Es scheiden sich gelbe Kristalle ab, die mehrmals aus Äthanol und dann aus Eisessig umkristallisiert werden. Smp. 239 - 40°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform grüngelb.
In konz. Schwefelsäure farblos.

$C_{21}H_{20}N_3O_6Cl$	ber.	C 56,57	H 4,52	N 9,42 %
(445,86)	gef.	56,3	4,6	9,4 %

Spektrum in Eg. Max. 408 mμ (4,637);

Min. 325 mμ (3,69).

IX. [2-(N-Methylbenzthiazolium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

2,6 g (0,01 Mol.) 1,2-Dimethylbenzthiazolium-perchlorat und 2,2 g (0,01 Mol.) ^{Antipyrinaldehyd} werden in 20 ml Essigsäureanhydrid und 20 ml Eisessig gelöst und nach Zusatz von 2 Tropfen Perchlorsäure 2 Std. am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird intensiv orangegelb. Man läßt

abkühlen, worauf sich gelbe Kristalle abscheiden, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Smp. 245 - 46°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform gelb,
in konz. Schwefelsäure farblos.

$C_{21}H_{20}N_3O_5ClS$	ber.	O 17,32	N 9,10	Cl 7,68
(461,92)	gef.	17,1	9,1	7,9

Spektrum in Eg. Max. 428 mμ (4,232)
Min. 300 mμ (3,618).

X. [2-(N-Methylbenzselenzazolium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.
42-Dimethylbenzselenzazolium-perchlorat

1,5 g (0,005 Mol) werden in 20 ml Essigsäureanhydrid und 10 ml.

Eisessig gelöst. Zu der siedenden Lösung tropft man 1,1 g (0,005 Mol) Antipyrinaldehyd gelöst in 20 ml Eisessig zu. Die Lösung wird orangerot. Man läßt 1 Std. am Rückfluß kochen. Beim Abkühlen scheiden sich orangefarbene Kristalle ab, die mehrmals aus Äthanol umkristallisiert werden. Smp. 251 - 53° unter Zersetzung.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform orangegelb
in konz. Schwefelsäure blassgelblich, fast farblos.

$C_{21}H_{20}N_3O_5ClSe$	ber.	C 49,57	H 3,96	O 8,26 %
(508,82)	gef.	49,45	3,81	7,99 %

Spektrum in Eg. Max. 437 mμ (4,185)
Min. 349 mμ (3,699).

XI. [2-(1,3,3-Trimethyldihydrindolium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

1,4 g (0,005 Mol) Fischerbase-perchlorat und 1,1 g (0,005 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 20 ml Eisessig und 20 ml Essigsäureanhydrid gelöst und 2 Std. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird langsam intensiv dunkelgelb. Man dampft am Vakuum zur Trockne ein, löst in heißem Äthanol und läßt abkühlen, worauf

sich gelbe Kristalle abscheiden, die mehrmals aus Alkohol umkristallisiert werden. Smp. 246 - 48°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform orange,
in konz. Schwefelsäure blass gelbgrün.

$C_{24}H_{26}O_5N_3Cl$	ber.	N 8,9	Cl 7,5 %
(471,94)	gef.	8,8	7,5 %

Spektrum in Eg. Max. 450 mμ (4,649)

Min. 353 mμ (3,491)

XII. [2-(N-Methylchinolinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

1,3 g (0,005 Mol) ^{N-Methyl-}Chindliniumperchlorat und 1,1 g (0,005 Mol)

Antipyrinaldehyd werden in 20 ml Eisessig + 20 ml Essigsäure -
anhydrid gelöst und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird inten-
siv orangegeb. Man läßt am Rückfluß 2 Std. kochen. Beim Abkühlen
scheiden sich orange Kristalle ab, die mehrmals aus Alkohol und
dann aus Eisessig umkristallisiert werden. Smp. 279 - 80°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform orange,
in konz. Schwefelsäure farblos.

$C_{23}H_{22}O_5N_3Cl$	ber.	N 9,2	Cl 7,8 %
(455,90)	gef.	9,0	7,7 %

Spektrum in Eg. Max. 442 mμ (4,465)

Min. 355 mμ (3,962).

XIII. [4-(N-Methylchinolinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

1,3g (0,005 Mol) N-Methylepidinium-perchlorat und 1,1g (0,005 Mol)

Antipyrinaldehyd werden in 40 ml Essigsäureanhydrid 2 Std. zum
Sieden erhitzt. Die Lösung wird tief orangerot. Man läßt abküh-
len, wobei sich feine orangerote Kristallnadeln abscheiden, die
in Eisessig umkristallisiert werden, Smp. 269 - 71° .

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform orangerot,
in konz. Schwefelsäure farblos.

$C_{23}H_{22}N_3O_5Cl$ ber. C 60,60 H 4,86 N 9,22 %
(455,90) gef. 60,6 4,9 9,5 %.

Spektrum in Eg. Max. 456 mμ (4,415),
Min. 356 mμ (3,398).

XIV. [2-(N-Methylpyridinium-)][4-antipyryl-]dimethin-perchlorat.
1,05g (0,005 Mol) 1,2-Dimethylpyridinium-perchlorat, das durch
Methylierung von α -Picolin in Chloroform mit Dimethylsulfat er-
halten wurde, wird mit 1,1g (0,005 Mol) Antipyrinaldehyd in 25 ml
Methanol unter Zusatz von 1 ml Piperidin 4 Std. am Rückfluß er-
hitzt. Die Lösung wird intensiv gelb, beim Abkühlen scheiden
sich feine gelbe Nadeln ab, die aus Alkohol oder Essigsäure um-
kristallisiert werden, Smp. 270 - 71°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform gelb,
in konz. Schwefelsäure farblos.

$C_{19}H_{20}O_5N_3Cl$ ber. C 56,23 H 4,97 N 10,35 Cl 8,74 %
(405,84) gef. 55,8 4,7 10,2 8,7 %.

Spektrum in Eg. Max. 385 (4,118), 272 mμ (4,026)
Min. 318 mμ (3,58).

XV. [4-(N-Methylpyridinium-)][4-antipyryl-]dimethin-perchlorat.
Darstellung wie unter XIV. Feine gelbe Kristallnadeln, Smp. 285°.

Lösungsfarben: Wie unter XIV. Spekt. in Eg. Max. 400 mμ (4,384), Min.
319 mμ (3,432).

$C_{19}H_{20}O_5N_3Cl$ ber. C 56,23 H 4,97 N 10,35 Cl 8,74 %
(405,84) gef. 56,3 5,2 10,3 8,9 %.

XVI. [9-Xanthylium-][4-antipyryl-]dimethin-perchlorat.

1,4g (0,005 Mol) 9-Methylxanthylium-perchlorat und 1,1g (0,005 M)

Antipyrinaldehyd werden in 50 ml Eisessig auf dem Wasserbad erhitzt. Die gelbgrüne Lösung wird intensiv violett. Nach 2 Std. läßt man abkühlen, wobei sich nach Überschichtung mit Essigester über Nacht dunkle Kristalle mit metallischem Glanz abscheiden, die in Eisessig unter Zusatz von Essigester und anschließend aus Alkohol umkristallisiert werden, Smp. 200°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform violett, in konz. Schwefelsäure orangegelb.

$C_{26}H_{21}N_2O_6Cl$	ber.	C 63,35	H 4,28	N 5,68 %
(492,92)	gef.	63,0	4,2	5,7 %.

Spektrum in Eg. Max. 580 mμ (4,70), 355 mμ (4,146).

Min. 458 mμ (3,415).

XVII. [9-(N-Methylacridinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat. 1,6g (0,005 Mol) 9,10-Dimethylacridinium-perchlorat und 1,1 g (0,005 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 20 ml Eisessig und 20 ml Essigsäureanhydrid 15 Min. zum Sieden erhitzt. Man läßt die dunkel rotviolette Lösung abkühlen und überschichtet mit Essigester, worauf über Nacht dunkel rotbraune Kristalle mit metallischem Glanz sich abscheiden. Zur Reinigung der Substanz wird mehrmals in Eisessig gelöst und mit Essigester überschichtet. Man erhält dunkel broncefarbene Kristalle, Smp. 222 - 224°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform violett, in konz. Schwefelsäure gelb.

$C_{27}H_{24}N_3O_5Cl$	ber.	C 64,10	H 4,78	N 8,31 %
(505,96)	gef.	64,0	4,8	8,3 %.

Spektrum in Eg. Max. 531 mμ (4,492), 359 mμ (4,368),

Min. 386 mμ (3,667), 330 mμ (3,829).

XVIII. [9-Thioxanthylum-][4-antipyryl-]dimethin-perchlorat.

1,9 g (0,005 Mol) 9-Methylthioxanthylum-perchlorat und 1,1 g (0,005 Mol) Antipyrinaldehyd wurden in 50 ml Chloroform und 10 ml Essigsäureanhydrid suspendiert und 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Gemisch färbte sich intensiv rotviolett und ging in Lösung. Es wurde mit viel Essigester überschichtet, worauf sich über Nacht kunkelviolette Kristalle abschieden. Wir versuchten durch Lösen in Chloroform und Überschichten mit einem Essigester-Äther-Gemisch zu reinigen. Wir erhielten dunkelviolette Kristalle, mit Smp. 238 - 41°, die jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnten.

Lösungsfarbe in Eisessig grünblau mit dem Maximum bei 637 mμ.

XIX. [2-(4,6-Diphenylpyrylium-)]^{2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat}[4-antipyryl-]dimethin-perchlorat.

3,5 g (0,01 Mol) und 2,2 g (0,01 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 25 ml Eisessig und 25 ml Essigsäureanhydrid suspendiert und 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Die gelbgrüne Suspension geht in eine intensiv violette Lösung über, aus der sich beim Abkühlen kurze, dunkle, glänzende Kristalle abscheiden, die aus Alkohol unter Zusatz von etwas Aceton, dann aus Essigsäureanhydrid und Überschichten mit Essigester umkristallisiert werden, Smp. 169 - 71°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform violett,
in konz. Schwefelsäure gelb mit stark grüner

C ₃₀ H ₂₅ N ₂ O ₅ Cl	ber. C 66,1	H 4,6	N 5,1	Cl 6,5 %	Fluoreszenz.
(544,99)	gef. 65,8	4,7	5,1	6,8 %	

Spektrum in Eg. Max. 535 mμ (4,556), 350 mμ (4,528),

Min. 415 mμ (3,098), 297 mμ.

XX. [2-(4,6-Diphenylthiopyrylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

0,34 g (0,001 Mol) 2-Methyl-4,6-diphenylthiopyrylium-perchlorat und 0,25 g (0,001 Mol) Antipyrinaldehyd werden in einem Gemisch aus 5 ml Eisessig und 2 ml Essigsäureanhydrid langsam erhitzt und 15 Min. am Sieden gehalten. Die Lösung wird intensiv dunkelviolett. Man läßt abkühlen, reibt bis zur beginnenden Kristallisation an, überschichtet mit Essigester und läßt über Nacht auskristallisieren. Es scheiden sich dunkelviolette Kristalle ab, die mehrmals in Eisessig umkristallisiert werden, Smp. 162 - 65°.

Lösungsfarben: In Eisessig violett, in Äthanol rötl. blau, in Aceton und Chloroform blau, in konz. Schwefelsäure gelb mit grünl. Fluoresz.

$C_{30}H_{25}N_2O_5S\ Cl$	ber.	C 64,2	H 4,5	N 5,0 %
(561,06)	gef.	63,9	4,5	4,6 %.

Spektrum in Eg. Max. 551 mμ (4,474), 358 mμ (4,472), 270 mμ (4,311)
Min. 432 mμ (3,37) , 304 mμ (3,886).

XXI. [2-(N-Methyl-4,6-diphenylpyridinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

1,8 g (0,005 Mol) 1,2-Dimethyl-4,6-diphenylpyridinium-perchlorat, welches aus dem 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat durch Umsatz mit Methylamin-Lösung erhalten wurde, und 1,1 g (0,001 M) Antipyrinaldehyd werden in Methanol (50 ml) unter Zusatz von 1 ml Piperidin 3 Std. am Rückfluß erhitzt. Aus der Suspension, die sich langsam gelb färbt, fallen bald gelbe Kristalle aus, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Man erhält gelbe Nadeln, die oberhalb 250° unter Zersetzung schmelzen.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform gelb,

Lösungsfarbe in konz Schwefelsäure farblos.

$C_{31}H_{28}O_5N_3Cl$	ber.	C 66,72	H 5,06	N 7,53	Cl 6,35 %
(558,03)	gef.	66,70	5,15	7,64	6,45 %.

Spektrum in Eg. Max. 412 m μ (4,367), 301 m μ (4,407);
Min. 344 m μ (3,771).

XXIa. [2-(4,6-Diphenylpyridinium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

1,5 g (0,03 Mol) des Pirylium-antipyryl-farbstoffes XIX werden in 20 ml Äthanol suspendiert und unter Erwärmen langsam 2ml konz. Ammoniaklösung zugetropft. Die violette Suspension geht in eine intensiv orangefarbene Lösung über. Man läßt einige Minuten schwach sieden, verdünnt mit Äthanol, säuert mit Perchlorsäure an und rührt in mit Perchlorsäure angesäuertes Wasser ein, wobei ein orangefarbener Niederschlag ausfällt, der mehrmals in Alkohol umkristallisiert wird. Orangerote Kristalle, Smp. 215°. Wie die Analyse ergibt, kristallisiert das Produkt mit 1 Mol Äthanol aus.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform gelb,
in konz. Schwefelsäure farblos.

$C_{32}H_{32}O_6N_3Cl$	ber.	C 65,13	H 5,47	N 7,12	Cl 6,01 %
(590,08)	gef.	65,3	5,3	7,2	6,4 %.

Spektrum in Eg. Max. 416 m μ (4,458), 302 m μ (4,399);
Min. 353 m μ (4,011), 275 m μ (4,305).

XXII [2-(4-Phenyl-5,6-benzopyrylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

1,7 g (0,005 Mol) 2-Methyl-4-phenylbenzopyrylium-perchlorat und 1,1 g (0,005 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 25 ml Essigsäureanhydrid und 25 ml Eisessig eine Stunde zum Sieden erhitzt. Man

läßt die blauviolette Lösung abkühlen und reibt bis zur beginnenden Kristallisation an, worauf sich dunkle, metallisch glänzende Kristalle abscheiden, die in Eisessig unter Zusatz von Essigester umkristallisiert werden, Smp. 203 - 5°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform violett,
in konz. Schwefelsäure gelb mit grüner Fluoresz.

$C_{28}H_{23}O_6N_2Cl$	ber.	C 64,8	H 4,5	O 18,5	N 5,4	Cl 6,8%
(518,95)	geb.	64,7	4,5	18,6	5,1	6,7

Spektrum in Eg. Max. 544 mμ (4,743), 331 mμ (4,086), 300 mμ (3,959)
Min. 428 mμ (3,342),

XXIII. [2-(7-Dimethylaminobenzopyrylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

1,4 g (0,005 Mol) 2-Methyl-7-dimethylaminobenzopyrylium-perchlorat (das Präparat wurde freundlicherweise von H.Ludwig zur Verfügung gestellt) und 1,1 g (0,005 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 40 ml Essigsäureanhydrid 1 Std. zum Sieden erhitzt. Man läßt die tiefblaue Lösung abkühlen, wobei sich dunkle Kristalle abscheiden, die aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert werden, Smp. 238 - 40°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform blau,
in konz. Schwefelsäure gelb mit grünl. Fluoresz.

$C_{24}H_{24}N_3O_6Cl$	ber.	C 59,32	H 4,98	N 8,65 %
(485,92)	gef.	59,32	5,27	8,69 %

Spektrum in Eg. Max. 607 mμ (4,726), 434 mμ (4,062), 300 mμ (4,256),
Min. 470 mμ (3,455), 365 mμ (3,322).

XXIV. [4-(2,6-Diphenylpyrylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

0,34 g (0,001 Mol) 2,6-Diphenyl-4-methylpyrylium-perchlorat und 0,11 g (0,001 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 10 ml Essigsäure-

anhydrid und 10 ml Eisessig 15 Min. zum Sieden erhitzt. Man läßt die blaurote Lösung abkühlen, worauf sich kleine rote Kristallplättchen abscheiden, die aus Eisessig umkristallisiert werden, Smp. oberhalb 273° unter Zersetzung.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform blaurot, in konz. Schwefelsäure grüngelb mit grüner Fluor.

$C_{30}H_{25}N_2O_6Cl$	ber.	C 66,1	H 4,6	N 5,1	O 17,7	Cl 6,5 %
(544,99)	gef.	66,5	4,9	5,2	17,2	6,8

Spektrum in Eg. Max. 5 21 mμ (4,83), 395 mμ (4,316); 266 mμ (4,238), Min. 435 mμ (3,699), 316 mμ (3,707).

XXV. [4-(2,6-Diphenylthiopyrylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

0,19 g (0,0005 Mol) 2,6-Diphenyl-4-methylthiopyrylium-perchlorat (das uns freundlicherweise von Herrn H. Angliker zur Verfügung gestellt wurde) und 0,11 g (0,0005 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 10 ml Eisessig und 5 ml Essigsäureanhydrid 20 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird violett, beim Abkühlen scheiden sich messingglänzende Kristalle aus ,die in Eisessig umkristallisiert werden, Smp. 187 - 89°. Die Substanz enthält 1 Mol Essigsäure.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform violett, in konz. Schwefelsäure grünlich gelb.

$C_{32}H_{29}N_2O_7ClS$	ber.	C 61,9	H 4,7	N 4,5	O 18,0	Cl 5,7	S 5,2%
(621,11)	gef.	61,7	4,8	4,5	17,8	5,8	5,2%.

Spektrum in Eg. Max. 553 mμ (4,705), 396 mμ (4,158), 260 mμ (4,274) Min. 446 mμ (3,477), 327 mμ (3,644).

XXVI. [4-(Flavylium-)] [4-antipyryl-] dimethin-perchlorat.

1,6 g (0,005 Mol) 4-Methylflavylium-perchlorat und 1,1 g (0,005 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 40 ml Essigsäureanhydrid und

20 ml Eisessig erhitzt. Die Lösung wird intensiv violett. Nach 30 Min. läßt man abkühlen, überschichtet mit Essigester und läßt auskristallisieren. Man erhält feine dunkle Nadeln, die in Alkohol unter Zusatz von etwas Aceton umkristallisiert werden, Smp. 168 - 71°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform violett, in konz. Schwefelsäure gelb mit starker Fluoresz.

$C_{28}H_{23}O_6N_2Cl$	ber.	C 64,81	H 4,47	N 5,40	Cl 6,83 %
(518,95)	gef.	64,58	4,43	5,0	6,6 %

Spektrum in Eg. Max. 535 mμ (4,551), 350 mμ (4,531),
Min. 414 mμ (3,114), 298 mμ (3,81).

XXVII. [9-(N-Methylacridinium-)] [4-antipyril-] perchlorat.

Man bringt Antipyrin in einem Tiegel auf dem Ölbad zum Schmelzen und trägt in die Schmelze unter Rühren N-Methyl-9-chloracridiniumchlorid ein. Man rührt die Schmelze noch einige Minuten, läßt abkühlen, nimmt die braune Masse in wenig Äthanol auf und gießt die alkoholische Lösung unter Rühren in mit Perchlorsäure angesäuertes Eiswasser. Man nimmt den gebildeten Niederschlag in heißem Eisessig auf, trennt vom Unlöslichen ab und läßt auskristallisieren. Man erhält orangefarbene Kristalle, die nach einander aus Äthanol, Chloroform und Eisessig umkristallisiert werden. Smp. 156 - 59°.

Lösungsfarben: In Eisessig gelb, Äthanol, Chloroform orange, Aceton, Pyridin rot, konz. Schwefelsäure blass gelbgrün.

Das Produkt kristallisiert mit 1 Mol Eisessig.

$C_{27}H_{26}O_7N_3Cl$	ber.	C 60,05	H 4,85	N 7,78	O 20,74	Cl 6,57%
(539,99)	gef.	60,2	5,1	7,9	20,9	6,8 %

Spektrum in Eg. Max. 449 mμ(3,818) flach; 362 mμ(4,25),

346 mμ(3,929), 262 mμ (4,926).

Min. 381 mμ(3,432), 315 mμ (3,385).

XXVIII. [4-Flavylium-][4-antipyryl]perchlorat.

1,5 g (0,005 Mol) Flavyliumperchlorat und 1,1 g (0,005 Mol) Antipyrin in 20 ml Essigsäureanhydrid und 20 ml Eisessig eine halbe Stunde zum Sieden erhitzen. Zu der intensiv roten Lösung gibt man Essigester zu und läßt auskristallisieren. Man erhält feine, dunkelrote Nadeln, die aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert werden. Smp. 272 - 75°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Chloroform rot,

in konz. Schwefelsäure blass gelbgrün.

$C_{26}H_{21}N_2O_6Cl$	ber.	C 63,4	H 4,3	O 19,5	N 5,7	Cl 7,2 %
(492,92)	gef.	63,7	4,3	19,1	5,3	7,2 %

Spektrum in Eg. Max. 476 mμ(4,258), 384 mμ(4,435), 255 mμ(4,308).

Min. 418 mμ(3,748), 298 mμ(3,398).

XXIX. [4-(2,6-Diphenylthiopyrylium-)][4-antipyryl-]perchlorat.

0,17 g (0,0005 Mol) 2,6-Diphenylthiopyrylium-perchlorat und 0,1 g (0,0005 Mol) Antipyrin werden in 5 ml Eisessig unter Zusatz von etwas Natriumacetat sicc. 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird intensiv rot. Beim Abkühlen scheiden sich glänzende rote Kristallflitter ab, die aus Eisessig mehrmals umkristallisiert werden, Smp. 284 - 86°.

Lösungsfarbe: In Eisessig orangefarben.

$C_{28}H_{23}N_2O_5S$	ber.	C 62,86	H 4,33	S 5,99 %
(535,06)	gef.	62,9	4,2	6,3 %

Spektrum in Eg. Max. 462 μ (4,461), 385 μ (4,289), 260 μ (4,386).
Min. 416 μ (4,147), 305 μ (3,803).

XXX. 2,4-Di-4-antipyryl-5,6-benzopyrylium-perchlorat.

3 g(0,02 Mol) Cumarin, gelöst in 15 ml Phosphoroxychlorid, werden zu einer Mischung von 5 g Phosphorpentachlorid in 20 ml Phosphoroxychlorid gegeben und $\frac{3}{4}$ Std. zum Sieden erhitzt, dabei fällt ein gelbes Produkt aus. Das Reaktionsgemisch wird am Vakuum weitgehend eingeengt, die gelbe Substanz schnell abgesaugt, mit POCl_3 kurz gewaschen und in 15 ml Phosphoroxychlorid aufgenommen. Dazu gibt man 4 g Antipyrin und erhitzt langsam zum Sieden. Nach 15 Min. dampft man die intensiv rote Lösung am Vakuum zur Trockne ein und gibt langsam, portionsweise Methanol zu, um restliches Phosphoroxychlorid zu zersetzen. Die methanolische Lösung wird unter Rühren in mit Perchlorsäure angesäuertes Wasser eingegossen, wobei ein roter Niederschlag ausfällt. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Eisessig unter Zusatz von Essigester umkristallisiert. Man erhält orangerote Kristalle mit starkem Oberflächenglanz, Smp. $281 - 82^\circ$.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform orangerot,
in konz. Schwefelsäure blassgelb.

$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl}$	ber.	C 61,74	H 4,51	N 9,30	Cl 5,88 %
(603,04)	gef.	61,7	4,7	9,4	6,1 %

Das Ergebnis wurde durch ein Kernresonanzspektrum in Deuterio-Dimethylsulfoxyd bestätigt.

Spektrum in Eg. Max. 477 μ (4,545), 343 μ (3,85), 268 μ (4,313).
Min. 307 μ (3,602).

XXXI. [9-(3,4,5,6-Dibenzoxanthylum-)] [4-antipyryl] dimethin-
perchlorat.

0,3 g (0,001 Mol) 3,4,5,6-Dibenzo-9-methylenxanthen und 0,25 g (0,0011 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 10 ml Eisessig und 5 ml Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 - 2 Tropfen konz. Perchlorsäure und etwas Natriumperchlorat 10 Min. am Rückfluß erhitzt. Man erhält eine intensiv dunkelrote Lösung, aus der sich beim Abkühlen dunkelrote Kristalle abscheiden, die mehrmals in Eisessig umkristallisiert werden. Feine kurze, dunkelrote Kristallnadeln, Smp. 269 - 71°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Äthanol, Chloroform, Aceton violett, in konz. Schwefelsäure rotorangefarben mit starker orangefarbener Fluoreszenz.

$C_{34}H_{25}N_2O_6Cl$	ber.	C 68,9	H 4,2	N 4,7	O 16,2	Cl 6,0 %
(593,03)	gef.	69,3	4,1	4,2	15,8	6,2 %

Spektrum in Eg. Max. 530 mμ(4,275) als Schulter; 485 mμ(4,38), 314 mμ(4,26), 282 mμ(4,466).

Min. 386 mμ(3,481).

XXXII. [2-(5-Methylbenzdithylum-)] [4-antipyryl] perchlorat.

0,14 g (0,0005 Mol) 5-Methyl-2-methylmercaptobenzdithylumperchlorat und 0,1 g (0,00055 Mol) Antipyrin werden in 10 ml Eisessig unter Zusatz von etwas Perchlorsäure am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird intensiv dunkelgelb. Man läßt abkühlen und bringt durch Anreiben zur Kristallisation. Die erhaltenen orangegelben Kristalle werden mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Smp. 194 - 95°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform gelb, in konz. Schwefelsäure blass gelblich.

$C_{18}H_{15}O_5N_2S_2Cl$ ber. Cl 8,08 S 14,61 %

(438,91) gef. 7,87 14,30 %

Spektrum in Eg. Max. 422 mμ(4,574), 329 mμ (3,681).

Min. 363 mμ(3,38), 294 mμ (3,398).

XXXIII. [2-(5-Methyl^{benz}-1,3-dithiylum-)] [4-antipyryl-]dimethin-perchlorat.

0,12 g (0,0005 Mol) 2,5-Dimethylbenzodithiylum-perchlorat und 0,11 g (0,0005 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 10 ml Eisessig unter Zusatz von 2 ml Essigsäureanhydrid 20 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird intensiv violettrot. Beim Abkühlen scheiden sich feine, broncefarbene Kristallnadeln ab, die mehrmals aus Eisessig umkristallisiert werden, Smp. 243 - 45°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform rotviolett, in konz. Schwefelsäure gelb mit grüner Fluoreszenz.

$C_{20}H_{17}O_5N_2S_2Cl$ ber. Cl 7,63 S 13,79 %

(464,95) gef. 7,64 13,61 %

Spektrum in Eg. Max. 535 mμ(4,912), 364 mμ(3,716), 273 mμ(4,017).

Min. 423 mμ(3,267), 328 mμ.

XXXIV. Barbitursäure-antipyryl-monomethin-merocyanin.

0,14 g (0,005 Mol) Barbitursäure und 1,1 g (0,005 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 5 ml Essigsäureanhydrid 10 Min. zum Sieden erhitzt. Es tritt sofort Reaktion ein unter intensiver Gelbfärbung. Nach wenigen Minuten beginnen gelbe Kristalle auszufallen. Man läßt abkühlen und kristallisiert die erhaltenen Kristalle in einem Gemisch aus Dimethylformamid und Wasser um und wäscht kurz mit Methanol nach, Smp. 270-72°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform gelb, in konz. Schwefelsäure blass grünlichgelb.

$C_{16}H_{14}N_4O_4$ ber. C 58,89 H 4,32 N 17,17 %
(326,30) gef. 58,79 4,51 17,19 %

Spektrum in Eg. Max. 409 μ (4,348),

Min. 333 μ (3,302).

XXXV. Rhodanin-antipyryl-monomethin-merocyanin.

0,65g (0,005 Mol) Rhodanin und 1,1g (0,005 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 20 ml Eisessig und 5 ml Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird intensiv gelb, beim Verdünnen mit Wasser fallen gelbe, glitzernde Plättchen aus, die aus Methanol umkristallisiert werden. Feine gelbe Nadeln, die oberhalb 300° unter Zersetzung schmelzen.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Chloroform, Äthanol, Pyridin, Benzol, Natronlauge, konz. Schwefelsäure gelb.

$C_{15}H_{13}O_2N_3S_2$ ber. C 54,36 H 3,95 N 12,68%
(331,42) gef. 54,0 3,7 13,0 %

Spektrum in Eg. Max. 411 μ (4,399), 280 μ (4,018),

Min. 338 μ (3,562),

XXXVI. Indandion-antipyryl-monomethin-merocyanin.

0,15 g (0,001 Mol) Indandion und 0,22 g (0,001 Mol) Antipyrinaldehyd werden in 5 ml Eisessig und 1 ml Essigsäureanhydrid 15 Min. am Rückfluß gekocht. Die Lösung wird intensiv orangerot, wird mit Wasser verdünnt, wobei sich orangefarbene Kristalle abscheiden, die mit wenig Methanol gewaschen werden und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Man erhält gelbe Kristalle vom Smp. 188 - 91°.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform gelb, konz. Schwefelsäure gelb.

$C_{21}H_{16}N_2O_3$ ber. C 73,2 H 4,7 N 8,1 %

(344,37) gef. 73,5 4,8 7,7 %

Spektrum in Eg. Max. 417 μ (4,374), 260 μ (4,392),

Min. 329 μ (3,708).

XXXVII. Oxythionaphten-antipyryl-monomethin-merocyanin.

0,15 g (0,001 Mol) Oxythionaphten und 0,22g (0,001 Mol) Anti-pyrinaldehyd werden in 10 ml Eisessig und 10 ml Essigsäureanhydrid 20 Min. am Rückfluß erhitzt. Die intensiv orangegelbe Lösung wird langsam in Eiswasser eingerührt, wobei ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Man nimmt in Benzol auf und fällt den Farbstoff durch Zugabe von Petroläther aus; alsdann wird aus Äthanol umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle, Smp. oberhalb 225° unter Zersetzung.

Lösungsfarben: In Eisessig, Aceton, Äthanol, Chloroform orangegelb bis orangefarben,

in konz. Schwefelsäure purpur.

$C_{20}H_{16}N_2O_2S$ ber. C 68,94 H 4,63 N 8,04 S 9,20 %

gef. 68,8 4,6 8,1 9,6 %

Spektrum in Eisessig: Max. 571 μ (4,262), 352 μ (4,172),

264 μ (4,356),

Min. 399 μ (3,374), 316 μ (3,842).

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Beckmann Spektrophotometer des Typs DK-2 gemessen.

Die Zahlen in Klammern hinter den Wellenlängenangaben geben den dekadischen Logarithmus des Extinktionskoeffizienten $\log \epsilon$ an.

5. Zusammenfassung.

1) Durch Oxydation von 4,4'-Diantipyrylmethan mit Triphenylcarbenium-perchlorat wurde das symmetrische Diantipyryl-monomethincyanin dargestellt. Das symmetrische Diantipyryl-trimethincyanin wurde erhalten durch Kondensation von Antipyrylacrylsäure mit Antipyrinaldehyd, ferner durch Kondensation von Antipyrin mit Malondialdehyddianilid-hydrochlorid, sowie durch Kondensation von Antipyrinaldehyd mit Malonsäure oder Essigsäureanhydrid in Gegenwart von sogenanntem Boracetat. Auch das symmetrische Diantipyrylpentamethincyanin wurde gefasst und zwar durch Einwirkung von Pyridindinitrochlorbenzol auf zwei Mol Antipyrin. Diese Antipyrylcyanine erwiesen sich als so empfindlich, daß ihre völlige Reinigung durch Umkristallisieren nicht gelang. Immerhin konnten die typischen Spektralkurven mit Sicherheit ermittelt werden. Es zeigte sich, daß der Antipyrylrest hinsichtlich seiner bathochrome Wirkung zwischen den Benzoxazol- und den Trimethylindolinrest einzureihen ist, wobei er dem letzteren näher steht als dem ersteren.

2) Aus Antipyrinaldehyd und methylenaktiven Verbindungen wurden vier Merocyanine eines neuartigen Typs erhalten.

3) Aus Methylcarbenium-salzen und Antipyrinaldehyd wurden 23 unsymmetrische Antipyryl-dimethincyanine synthetisiert.

4) Durch dehydrierende Kondensation von Flavylium-, 2,6-Diphenylthiopyrylium- und 5-Methyl-2-methylmerkaptobenzdithylium-perchlorat mit Antipyrin, sowie durch Kondens. von N-Methyl-9-chlor-^{und}acridinium-chlorid von 2-Chlorcumarin-chlorid mit Antipyrin wurden fünf Antipyryl-Farbstoffe synthetisiert, bei welchen sich der

Antipyrylrest ohne Zwischenschaltung ^{von} Vinylengruppen unmittelbar am Carbenium-Chromophor befindet. Bei der Reaktion des Antipyryns mit Cumarinchlorid fand gleichzeitig normale Kondensation und dehydrierende Kondensation statt unter Bildung eines Diantipyrylbenzopyrylium-salzes.

5) Unter Zugrundeliegung der Brooker'schen Anschauungen über die Abweichungen vom Mittelwert der Absorptionsmaxima von unsymmetrischen Cyaninen wurde das neu geschaffene Material untersucht, um den elektronischen Einfluß des Antipyrylrestes auf die Methinkette zu ermitteln. Es ergab sich, daß der Antipyrylrest einen ähnlichen Einfluß ausübt wie der 4-Phenylbenzopyryliumrest, der Xanthyliumrest, der 5-Methylbenzodithyliumrest und der Barbitursäurerest. Außerdem wurden auch einige positive Abweichungen vom Mittelwert beobachtet.

Ich möchte es nicht versäumen, den Firmen Ciba AG. und Sandoz für die Ausführung zahlreicher Analysen, sowie der Ciba AG. für die Ausführung eines Kernresonanz-Spektrums zu danken.

Den Kollegen am Institut, die mir mit so manchem Rat behilflich waren, gilt mein Dank. Besonders aber danke ich Fräulein H. Seiler am Institut für Farbenchemie für Ihre stete Hilfsbereitschaft, vor allem für die präzisen Messungen der Absorptionsspektren.

Meiner Schwester Frau I. Bautz möchte ich für ihre Hilfe beim Schreiben dieser Arbeit sehr herzlich danken.

6. Literaturverzeichnis.

- 1) C.A.Coulson, Quart.Rev.(Chem.Soc.London) 1/144(1947)
- 2) H.Kuhn, Chimia 15/53(1961); Helv.chem.Acta 31/1441(1948)
- 3) O.N.Witt, Ber.9/522(1879)
- 4) H.Kaufmann, Die Valenzlehre S.449 ff, Stuttgart, Encke 1911
- 5) R.Wizinger, Ang.Chem.39/564(1926); Habil.schrift Bonn 1927
- 6) W.Dilthey, J.pr.Chem.(2)109/273(1925)
- 7) R.S.Mulliken, J.chem.Phys. 7,14,20,21(1939)
- 8) W.König, j.pr.Chem. (2)112/1(1926)
- 9) Elderfield, Bd. V
- 10) Cocker & Turner, J.chem.Soc. 1940/57
- 11) A.Schuftan, Ber.28/1180(1895)
- 12) L.Knorr, Annalen 238/214(1887); ibid.238/179(1887)
- 13) O.F.Ginzburg, Zhur.Obshchei Khim.31/1219(1961)=CA.55/22834d
- 14) V.Albrecht, Diss. Zürich 1948
- 15) A.Claissen, Annalen 297/37(1897)
- 16) P.Schölly, Diss. Basel 1950
- 17) R.Kern, Diss. Zürich 1948.
- 18) DAS.Nr. 1184439 vom 31.12.1964
- 19) L.G.S.Brooker, Frontiers in Chemistry Vol.3 Intersc.Publ.1945
- 20) K.Bodendorf & Mitarbeiter, Annalen 563/1(1949)
- 21) J.Ledrut & Mitarb., Bull.soc.chim.France 1961/704
- 22) Isao Ito, J.pharmac.Jap. 76/167(1956)
- 23) A.Vilsmeier, Chemiker Ztg. 75/133(1951)
- 24) S.Hünig, Annalen 574/99(1951)
- 25) Papino & Franco, Gazz.chim.ital. 81/230(1951)
- 26) W.König, Ber. 55/3292(1922)
- 27) J.Ledrut & Mitarb., Bull.soc.chim.France 17/786(1950)

- 28) M.R.Pfanner, Diss. Basel 1957
- 29) K.J.Brunnings & A.H.Corwin, J.Am.chem.Soc. 64/593(1942)
- 30) L.G.S.Brooker & Mitarb., Chem.Rev. 41/325(1947)
- 31) A.van Dormael & J.Nys, Bull Soc.Chim.Belges 61/614(1952)
- 32) L.Soder & R.Wizinger, Helv.chim.Acta 42/1733
- 33) J.Nys & A.van Dormael, Bull.Soc.Chim.Belges 65/809(1956)
A.van Dormael, Chimia 15/67 (1961)
- 34) L.Soder & R.Wizinger, Helv.chim.Acta 42/1779 (1959)
- 35) L.G.S.Brooker, J.Am.chem.Soc. 73/1087(1951)
ibid. 67/1881(1945)
- 36) Privatmitteilung von R.Wizinger, unveröffentlicht.
- 37) Privatmitteilung von R.Wizinger, unveröffentlicht.
- 38) K.Haffner, Ang. Chem. 73/342 (1961)
- 39) R.Wizinger & W.Haldemann, Ber. 93/1533(1960)
- 40) R.Wizinger, Chimia 15/89-105(1961)
- 41) L.G.S.Brooker, J.Am.chem.Soc. 73/5326(1951)
- 42) K.Dimrot, Ang.Chem. 60/70(1948).

C u r r i c u l u m v i t a e .

Am 21. April 1936 wurde ich, Peter Erich Robert Ries, als Sohn des Dipl. Ing. Gustav Ries und seiner Ehefrau Annelise geb. Pfeiffer in Lörrach geboren. Meine Kindheits- und Jugendjahre verlebte ich zum größten Teil in Berlin, wo ich im Frühjahr 1942 in die Volksschule eintrat und später auch das Gymnasium besuchte. Die wirtschaftlichen und politischen Verhältnisse in der zweigeteilten Stadt zwangen meine Eltern, mit meinen Geschwistern und mir im Okt. 1952 nach Lörrach zu übersiedeln. In Lörrach beendete ich 1957 meine Schulzeit mit dem Abitur am neusprachl. Hans-Thoma-Gymnasium. Im Sommersemester 1957 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel für das Studium der Chemie. Nach den Vorexamen in anorganischer und organischer Chemie und den Nebenfachexamen in Pharmakologie, Physikal. Chemie und Mineralogie schloß ich den allgemeinen Studiengang mit dem Farbstoffexamen 1961 ab. Im Wintersemester 1961/62 begann ich die vorliegende Arbeit unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie der Universität Basel. Meine Staatsangehörigkeit ist Deutscher.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten, denen ich an dieser Stelle für meine Ausbildung vielfach danken möchte.

Chemie:	T. Reichstein, H. Erlenmeyer, R. Wizinger, C. Grob M. Brenner, H. Dahn, H. Labhart, S. Fallab, Ch. Tamm, W. Jenny, A. Marxer, K. Menzi.
Phys. Chem.:	W. Kuhn, H. Mohler.
Physik:	P. Huber, E. Miescher, P. Diehl.
Mathematik:	P. Buchner, E. Batschelet.
Mineralogie:	E. Wenk, P. Bearth.
Pharmakologie:	K. Bucher.
Botanik:	M. Geiger-Huber.
Geschichte:	E. Bonjour, A. Gasser.
Physiologie:	M. Monnier, H. Wirz.
Sozialwiss.:	E. Salin.
Kunstgeschich.:	J. Gantner.
Philosophie:	H. Salmony.

